

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-220009

(43)Date of publication of application : 05.08.2004

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C08F220/18

G03F 7/033

H01L 21/027

(21)Application number : 2003-426162

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 24.12.2003

(72)Inventor : NISHIMURA ISAO  
FUJIWARA KOICHI  
KOBAYASHI HIDEKAZU  
SHIMOKAWA TSUTOMU  
NAKAMURA ATSUSHI  
YONEDA EIJI  
O ISAMU

(30)Priority

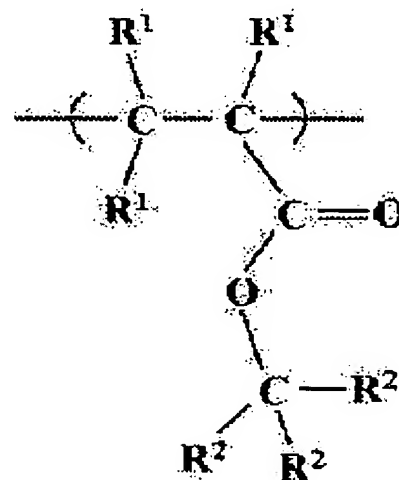
Priority number : 2002383840 Priority date : 28.12.2002 Priority country : JP

## (54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation sensitive resin composition which has high transparency to radiations, and has excellent basic properties as a resist, such as sensitivity, dry etching resistance and pattern shapes, more particularly excellent solubility in a resist solvent and reduces the roughness of pattern side walls after development.

SOLUTION: The radiation sensitive resin composition contains an acid dissociative group-containing resin which is insoluble in an alkali or hardly soluble in the alkali and is made easily soluble in the alkali by the effect of an acid and a radiation sensitive acid forming agent. The dissociative group-containing resin includes the recursive unit expressed by formula (1) and the ratio (Mw/Mn) of the weight average molecular weight and number average molecular weight thereof is <1.5.



(1)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.12.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

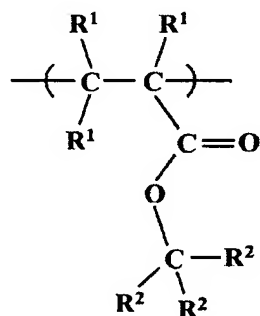
[Claim(s)]

[Claim 1]

It is alkali insolubility or alkali poor solubility, and is a radiation-sensitive resin constituent containing the acid dissociation nature machine content resin which serves as alkali soluble according to an operation of an acid, and a radiation-sensitive acid generator,

Said acid dissociation nature machine content resin is a radiation-sensitive resin constituent characterized by the ratio (weight average molecular weight/number average molecular weight) of weight average molecular weight and number average molecular weight being smaller than 1.5 including the repeat unit expressed with the following type (1).

[Formula 1]



(1)

(In a formula (1), R<sup>1</sup> expresses hydrogen, a methyl group, a TORIFURORO methyl group, or a hydroxymethyl group mutually-independent.) R<sup>2</sup> expresses the alkyl group of the univalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20, its derivative or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching independently of mutual. And at least one of the R<sup>2</sup> is this alicyclic hydrocarbon radical or its derivative, or any two R<sup>2</sup> joins mutually together. the divalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20 or its derivative is formed with the carbon atom which each has combined, and the R<sup>2</sup> remaining expresses the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching, the univalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20, or its derivative.

[Claim 2]

The radiation-sensitive resin constituent according to claim 1 characterized by being the polymer with which said acid dissociation nature machine content resin is obtained using a living radical polymerization initiator.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

Especially this invention relates to the radiation-sensitive resin constituent which can be suitably used for micro processing which uses various kinds of radiations like charged-particle lines, such as X-rays, such as far ultraviolet rays, such as a KrF excimer laser or an ArF excimer laser, and a synchrotron radiation line, and an electron ray, as a useful chemistry magnification mold resist about a radiation-sensitive resin constituent.

[Background of the Invention]

[0002]

In the field of micro processing represented by manufacture of an integrated circuit device, in order to obtain a higher degree of integration, recently, the lithography technique in which micro processing with a level of about 200nm or less which used the ArF excimer laser (wavelength of 193nm), F2 excimer laser (wavelength of 157nm), etc. is possible is needed. Many chemistry magnification mold radiation-sensitive resin constituents using the chemistry magnification effectiveness by the acid generator which are the component which has an acid dissociation nature functional group, and the component which generates an acid by the exposure of a radiation as a radiation-sensitive resin constituent suitable for the exposure by such excimer laser are proposed.

For example, the chemistry magnification mold positive-resist constituent which contains the resin which becomes easily dissolvable to alkali in an operation of an acid, and a specific sulfonium salt system acid generator although it has the alkali fusibility protected by the 2-alkyl-2-adamantyl radical or the 1-adamantyl-1-alkyl adamantyl radical as a radiation-sensitive resin constituent and is insoluble or refractory to alkali in itself (patent reference 1 reference). The high molecular compound for photoresists (patent reference 2 reference) which adds and carried out copolymerization of the specific alicyclic ester of 3 yuan which has the middle polarity of the two above-mentioned component as the 3rd component to specific substrate adhesion alicyclic ester and the ester of the acid desorption nature which has a specific alicyclic frame, the resin (patent reference 3 reference) which contains three sorts of monomer units of specific structure which similarly have an alicyclic frame at a specific rate are known.

[Patent reference 1] JP,2002-156750,A (claim)

[Patent reference 2] JP,2002-145955,A (claim)

[Patent reference 3] JP,2002-201232,A (claim)

[0003]

However, in the semi-conductor field, when a degree of integration higher than before comes to be called for, the resolution in which the radiation-sensitive resin constituent which is a resist was more excellent has come to be needed. In still more detailed patterning, the repeatability of the raw material given to the lot variation on manufacture is called for. Moreover, many examples from which the very small defect generated at the time of development turns into a fatal defect in a device design have been seen as detailed-ization progresses by coincidence. Although development which raises process margins, such as resolution as a resist and a light exposure dependency, is naturally furthered in order to make such a situation cope with it, it is also becoming pressing need that the very small defect generated at the time of development thinks that it originates in the resin which is a constituent, and raises the solubility to the resist solvent.

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0004]

This invention by having been made in order to cope with such a problem, and using the acrylic polymer which has specific molecular weight distribution (meta), and this polymer The transparency over a radiation is high. Moreover, sensibility, resolution, dry etching resistance, It excels in the radical genuine article nature as resists, such as a pattern configuration, and especially, while excelling in the solubility to a resist solvent and reducing the roughness of the pattern side attachment wall after development, it aims at offer of the radiation-sensitive resin constituent which makes it possible to raise manufacture stability.

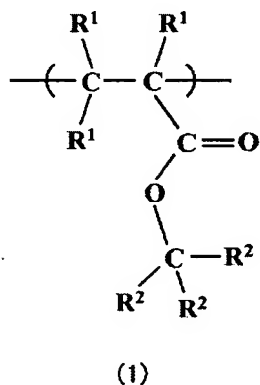
[Means for Solving the Problem]

[0005]

The radiation-sensitive resin constituent of this invention is alkali insolubility or alkali poor solubility, and is a radiation-sensitive resin constituent containing the acid dissociation nature machine content resin which serves as alkali soluble according to an operation of an acid, and a radiation-sensitive acid generator, The above-mentioned acid dissociation nature machine content resin is characterized by the ratio (Mw/Mn) of weight average molecular weight (it calls for short Following Mw) and number average molecular weight (it calls for short Following Mn) being smaller than 1.5 including the repeat unit expressed with the following formula (1).

In this invention, Mw and Mn say the polystyrene conversion average molecular weight by gel permeation chromatography (GPC), respectively.

[Formula 2]



In a formula (1), R1 expresses hydrogen, a methyl group, a TORIFURORO methyl group, or a hydroxymethyl group mutually-independent. R2 expresses the alkyl group of the univalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20, its derivative or the shape of a straight chain of 1-4, and the letter of branching independently of mutual. And at least one of the R2 is this alicyclic hydrocarbon radical or its derivative, or any two R2 joins mutually together. The divalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20 or its derivative is formed with the carbon atom which each has combined, and the R2 remaining expresses the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching, the univalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20, or its derivative.

[0006]

Moreover, the above-mentioned acid dissociation nature machine content resin is characterized by being the polymer obtained using a living radical polymerization initiator.

Moreover, the above-mentioned acid dissociation nature machine content resin is characterized by each repeat unit which constitutes this resin being the polymer by which the polymerization was carried out at random.

[Effect of the Invention]

[0007]

By using a living radical polymerization initiator, this invention could make the value of Mw/Mn smaller than 1.5, and, thereby, was able to make small fluctuation of the molecular weight distribution of acid dissociation nature machine content resin. Moreover, when acid dissociation nature machine content resin is a random polymer, the solubility over a solvent improves.

Consequently, the radiation-sensitive resin constituent of this invention As a chemistry magnification mold resist which induces an activity radiation and the far ultraviolet rays especially represented by the ArF excimer laser (wavelength of 193nm) The transparency over a radiation is high. Moreover, sensibility,



resolution, dry etching resistance, In the first place, a pattern configuration also has the very high solubility to a resist solvent in the first place, and it not only has the fundamental engine performance as a good resist, but can reduce the roughness of the pattern side attachment wall after development the second.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

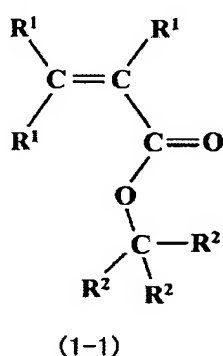
[0008]

When inquired about the cause which the very small defect in a lithography technique produces, it turned out [ of fluctuation contribution of the molecular weight distribution of the acid dissociation nature machine content resin given to the lot variation on substrate manufacture ] that it is large. That is, it turned out that it is necessary to make molecular weight distribution small. Moreover, it turned out that a cause is in the solubility over solvents, such as propylene-glycol-monomethyl-ether acetate of the resinous principle which constitutes the radiation-sensitive resin constituent which is a resist. This invention is based on such knowledge.

[0009]

As a monomer which produces the repeat unit expressed with a formula (1), the acrylic ester expressed with a formula (1-1) (meta) is mentioned.

[Formula 3]



R1 and R2 are the same as that of R1 and R2 in a formula (1) respectively among the above-mentioned formula (1-1).

[0010]

The univalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20 in R2, its derivative, or at least one are an alicyclic hydrocarbon radical or its derivative, or any two R2 joins mutually together. With the carbon atom which each has combined, as the divalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20, or its derivative For example, bicyclo [2.2.1] heptane and tricyclo [5. 2.1.02, 6] Deccan, Tetracyclo [6. The radical which consists of radical; these alicyclic rings that consist of an alicyclic ring originating in cycloalkanes, such as 2.1.13, 6.02, 7] dodecane, adamantane, a cyclopentane, and a cyclohexane, for example The radical permuted by one or more sorts of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-4, such as a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, 2-methylpropyl radical, 1-methylpropyl radical, and t-butyl, the letter of branching, or an annular alkyl group or one or more pieces is mentioned.

[0011]

moreover, as a derivative of the univalent or divalent alicyclic hydrocarbon radical of R2 For example, a hydroxyl; carboxyl group; oxo-radical (namely, =O set); A hydroxymethyl group, 1-hydroxyethyl radical, 2-hydroxyethyl radical, 1-hydroxypropyl radical, 2-hydroxypropyl radical, 3-hydroxypropyl radical, 2-hydroxy butyl, The hydroxyalkyl radical of the carbon numbers 1-4, such as 3-hydroxy butyl and 4-hydroxy butyl; A methoxy group, An ethoxy radical, n-propoxy group, i-propoxy group, an n-butoxy radical, The alkoxyl group; cyano group of the carbon numbers 1-4, such as 2-methyl propoxy group, 1-methyl propoxy group, and a t-butoxy radical; A cyano methyl group, One or more sorts or the radical which it has one or more pieces is mentioned in substituents, such as a cyano alkyl group of the carbon numbers 2-5, such as 2-cyano methyl group, 3-cyano propyl group, and 4-cyano butyl. Hydroxyl, a carboxyl group, a hydroxymethyl group, a cyano group, a cyano methyl group, etc. are desirable among these substituents.

[0012]

Moreover, as an alkyl group of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-4 of R2, and the letter of branching, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, 2-methylpropyl

radical, 1-methylpropyl radical, t-butyl, etc. are mentioned, for example. A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, and i-propyl group are desirable among these alkyl groups.

Inside of a formula (1) - If a thing desirable as a functional-group side chain which forms C(R2) 3 is mentioned A 1-methyl-1-cyclopentyl group, a 1-ethyl-1-cyclopentyl group, A 1-methyl-1-cyclohexyl radical, a 1-ethyl-1-cyclohexyl radical, A 2-methyl adamantane-2-IRU radical, a 2-methyl-3-hydroxy adamantane-2-IRU radical, A 2-ethyl adamantane-2-IRU radical, a 2-ethyl-3-hydroxy adamantane-2-IRU radical, A 2-n-propyl adamantane-2-IRU radical, a 2-n-propyl-3-hydroxy adamantane-2-IRU radical, A 2-isopropyl adamantane-2-IRU radical, a 2-isopropyl-3-hydroxy adamantane-2-IRU radical, A 2-methyl bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU radical, a 2-ethyl bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU radical, 8-methyl tricyclo [5. 2.1.02, a 6] deca-8-IRU radical, 8-ethyl tricyclo [5. 2.1.02, a 6] deca-8-IRU radical, 4-methyl-tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, a 7] dodeca-4-IRU radical, 4-ethyl-tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, a 7] dodeca-4-IRU radical, A 1-(bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU)-1-methylethyl radical, A 1-(tricyclo [5. 2.1.02, 6] deca-8-IRU)-1-methylethyl radical, A 1-(tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, 7] dodeca-4-IRU)-1-methylethyl radical, A 1-(adamantane-1-IRU)-1-methylethyl radical, a 1-(3-hydroxy adamantane-1-IRU)-1-methylethyl radical, 1 and 1-dicyclohexyl ethyl group, 1, and 1-JI (bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU) ethyl group, 1 and 1-JI (tricyclo [5. 2.1.02, 6] deca-8-IRU) ethyl group, 1, and 1-JI (tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, 7] dodeca-4-IRU) ethyl group, 1, and 1-JI (adamantane-1-IRU) ethyl group etc. is mentioned.

[0013]

Moreover, a suitable example is given to below in the monomer which gives the repeat unit expressed with a formula (1-1).

Acrylic-acid 1-methyl-1-cyclopentyl ester, acrylic-acid (meta) 1-ethyl-1-cyclopentyl ester, (Meta) Acrylic-acid 1-methyl-1-cyclohexyl ester, acrylic-acid (meta) 1-ethyl-1-cyclohexyl ester, (Meta) Acrylic-acid 2-methyl adamantane-2-IRUESUTERU, acrylic-acid (meta) 2-methyl 3-hydroxy adamantane-2-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 2-ethyl adamantane-2-IRUESUTERU, acrylic-acid (meta) 2-ethyl 3-hydroxy adamantane-2-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 2-n-propyl-adamantane-2-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 2-n-propyl 3-hydroxy adamantane-2-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 2-isopropyl adamantane-2-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 2-isopropyl 3-hydroxy adamantane-2-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 2-methyl adamantane-2-IRUESUTERU, acrylic-acid (meta) 2-methyl bicyclo [2.2.1] hept-2-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 2-ethyl bicyclo [2.2.1] hept-2-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 8-methyl tricyclo [5. 2.1.02, 6] deca-8-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 8-ethyl tricyclo [5. 2.1.02, 6] deca-8-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 4-methyl tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, 7] dodeca-4-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 4-ethyl tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, 7] dodeca-4-IRUESUTERU, Acrylic-acid 1-(bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU)-1-methyl ester, (Meta) Acrylic-acid 1-(tricyclo [5. 2.1.02, 6] deca-8-IRU)-1-methyl ester, (Meta) Acrylic-acid 1-(tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, 7] dodeca-4-IRU)-1-methylethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 1-(adamantane-1-IRU)-1-methylethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 1-(3-hydroxy adamantane-1-IRU)-1-methylethyl ester, (Meta) An acrylic acid 1, 1-dicyclohexyl ethyl ester, an acrylic acid (meta) 1, 1-JI (bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU) ethyl ester, (Meta) An acrylic acid 1, 1-JI (tricyclo [5. 2.1.02, 6] deca-8-IRU) ethyl ester, (Meta) (Meta) An acrylic acid 1, 1-JI (tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, 7] dodeca-4-IRU) ethyl ester, an acrylic acid (meta) 1, and 1-JI (adamantane-1-IRU) ethyl ester are mentioned.

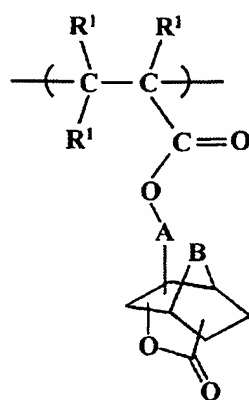
[0014]

In the monomer which gives the repeat unit expressed with the above-mentioned formula (1-1), as a suitable monomer especially Acrylic-acid 1-methyl-1-cyclopentyl ester, acrylic-acid (meta) 1-ethyl-1-cyclopentyl ester, (Meta) Acrylic-acid 1-methyl-1-cyclohexyl ester, acrylic-acid (meta) 1-ethyl-1-cyclohexyl ester, (Meta) Acrylic-acid 2-methyl adamantane-2-IRUESUTERU, acrylic-acid (meta) 2-ethyl adamantane-2-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 2-n-propyl adamantane-2-IRUESUTERU, acrylic-acid (meta) 2-isopropyl adamantane-2-IRUESUTERU, and acrylic-acid (meta) 1-(adamantane-1-IRU)-1-methylethyl ester are mentioned. These can be used even if it mixes, even when it is independent.

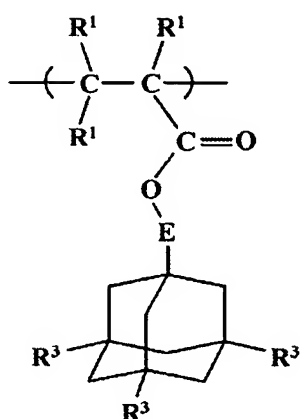
[0015]

The acid dissociation nature machine content resin with Mw/Mn smaller than 1.5 concerning this invention has the desirable thing which was chosen or more from at least one of the repeat units expressed with the following type (2) - a formula (7) with the repeat unit expressed with a formula (1) and which include a unit repeatedly.

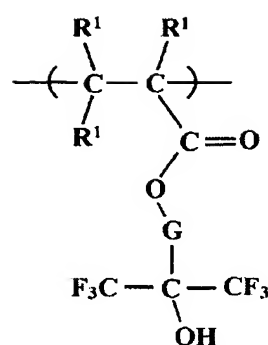
[Formula 4]



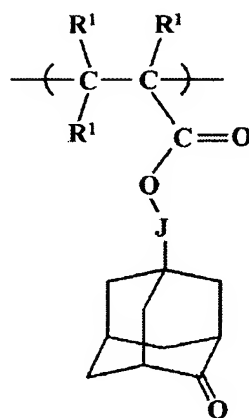
(2)



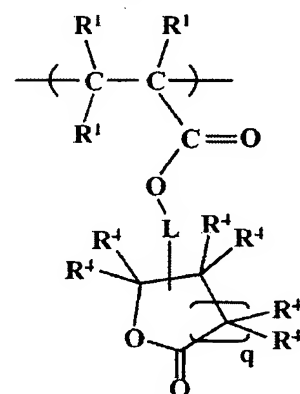
(3)



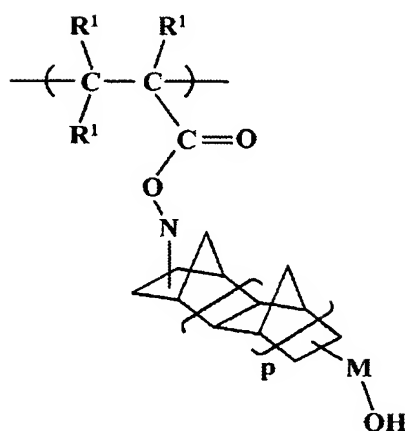
(4)



(5)



(6)



(7)

The above-mentioned formula (2) In - (7), R<sup>1</sup> is the same as that of R<sup>1</sup> in a formula (1).

In a formula (2), A expresses the alkylene group of the shape of a straight chain which may have the substituent of single bond or carbon numbers 1-6, and the letter of branching, monochrome or a dialkylene glycol radical, and an alkylene ester group, and B expresses the alkylene group which may have the substituent of single bond or carbon numbers 1-3, an alkyloxy radical, and an oxygen atom.

In a formula (3), E expresses the divalent alkyl group of single bond or carbon numbers 1-3. R<sup>3</sup> expresses a hydroxyl group, a cyano group, a carboxyl group, -COOR<sup>5</sup>, or -Y-R<sup>6</sup> independently of mutual. R<sup>5</sup> The alkyl group of a hydrogen atom or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching, Or the alicyclic alkyl group of carbon numbers 3-20 and Y express the divalent alkylene group of single bond or carbon numbers 1-3 independently of mutual, and R<sup>6</sup> expresses a hydrogen atom, a hydroxyl group, a cyano group, or seven -COOR(s) independently of mutual. However, at least one R<sup>3</sup> is not a hydrogen atom. As E and Y, single bond, a methylene group, ethylene, and a propylene radical are mentioned.

Moreover, as R<sup>7</sup> in seven -COOR(s), the alkyl group of a hydrogen atom or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching or the alicyclic alkyl group of carbon numbers 3-20 is expressed. As an alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, 2-methylpropyl radical, 1-methylpropyl radical, and t-butyl can be illustrated. As an alicyclic alkyl group of carbon numbers 3-20 - The cycloalkyl radical expressed with C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub> (n is the integer of 3-20), For example, a cyclo propyl group, cyclo butyl, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, A cycloheptyl radical, a cyclo octyl radical, etc. Moreover, a polycyclic mold alicyclic alkyl group, For example, a bicyclo [2.2.1] heptyl radical and tricyclo [5. 2.1.02, 6] decyl group, Tetracyclo [6. Radicals which permuted a part of cycloalkyl radical or polycyclic mold alicyclic alkyl group by one or more sorts of the shape of a straight chain, the letter of branching, or an annular alkyl group or one or more pieces, such as 2.1.13, 6.02, 7] dodecanyl radical, and

an adamantyl radical, are mentioned.

In a formula (4), G expresses the alkylene group of single bond, the shape of a straight chain of carbon numbers 1-6, and the letter of branching or the divalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20, an alkylene glycol radical, and an alkylene ester group. As an alkylene group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-6, and the letter of branching, a methylene group, ethylene, a propylene radical, a butylene radical, a pentene radical, a hexylene radical, a cyclo hexylene radical, etc. are mentioned.

In a formula (5), J expresses the shape of single bond and a straight chain which may have the substituent of carbon numbers 1-20, the letter of branching, an annular alkylene group, an alkylene glycol radical, and an alkylene ester group.

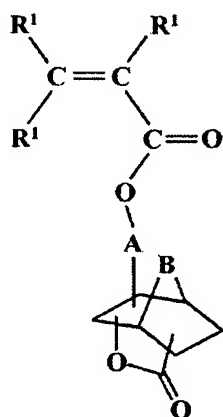
In a formula (6), L expresses the shape of single bond and a straight chain which may have the substituent of carbon numbers 1-20, the letter of branching, an annular alkylene group, an alkylene glycol radical, and an alkylene ester group, and R4 expresses the thing in which the alkyl group of a hydrogen atom, the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching, an alkoxy group, a hydroxyalkyl radical, the divalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 3-20, or its derivative was formed. q is 1 or 2.

In a formula (7), N and M express independently the shape of single bond and a straight chain which may have the substituent of carbon numbers 1-20, the letter of branching, an annular alkylene group, an alkylene glycol radical, and an alkylene ester group, respectively. As an alkylene group of the shape of a straight chain, and the letter of branching, a methylene group, ethylene, a propylene radical, a butylene radical, a pentene radical, a hexylene radical, a cyclo hexylene radical, etc. are mentioned. p is 0 or 1.

[0016]

As a monomer which produces the repeat unit expressed with a formula (2), the compound expressed with a formula (2-1) is mentioned.

[Formula 5]



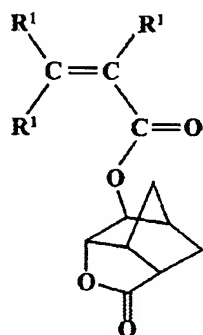
(2-1)

R1 in a formula (2-1) expresses a hydrogen atom or a methyl group, and A and B of it are the same as that of A and B in a formula (2). in addition -- as the alkylene group of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-6 in A, and the letter of branching -- a methylene group, ethylene, a propylene radical, a butylene radical, and a pentene radical -- it passes and a xylene radical and a cyclo hexylene radical can be illustrated.

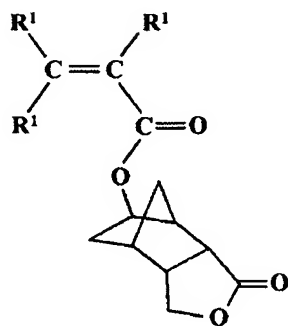
[0017]

As a desirable monomer, the monomer expressed with following type (2-1-1) - (2-1-7) is mentioned in the monomer expressed with a formula (2-1).

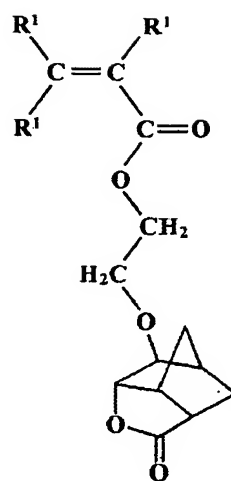
[Formula 6]



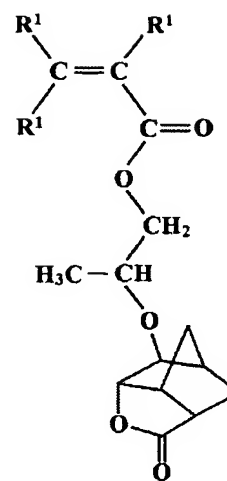
(2-1-1)



(2-1-2)

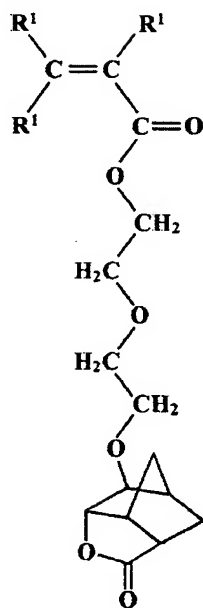


(2-1-3)

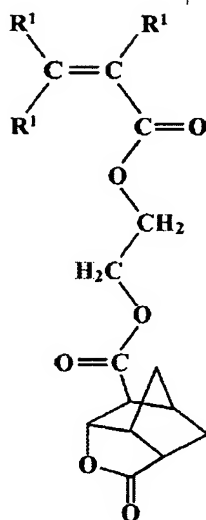


(2-1-4)

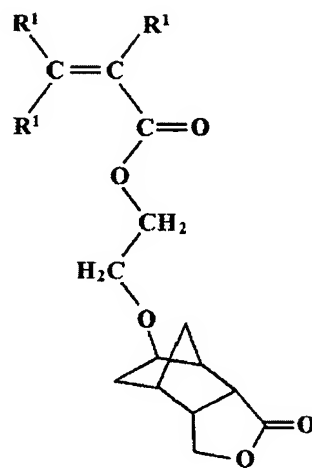
[Formula 7]



(2-1-5)



(2-1-6)



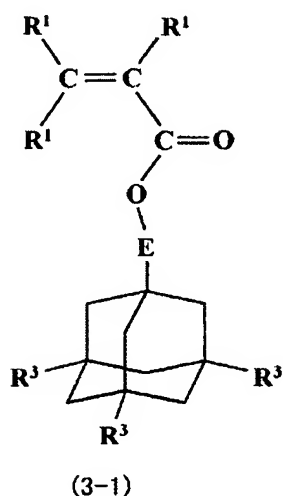
(2-1-7)

R<sup>1</sup> is a hydrogen atom, a methyl group, a trifluoromethyl radical, or a hydroxymethyl group, and is mentioned here as a monomer also with that desirable from which the 7th place equivalent to the bridge head of norbornane became an oxygen atom instead of the above-mentioned methylene group.

[0018]

As a monomer which produces the repeat unit expressed with a formula (3), the compound expressed with a formula (3-1) is mentioned.

[Formula 8]



In a formula (3-1), R1 expresses a hydrogen atom or a methyl group, and E and R3 of it are the same as that of E and R3 in a formula (3).

[0019]

A desirable monomer is listed to below in the monomer expressed with a formula (3-1).

Acrylic-acid 3-hydroxy adamantane ester, acrylic-acid (meta) 3-hydroxy adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dihydroxy adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy-5-cyano adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy-5-carboxyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy-5-methoxycarbonyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxymethyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dihydroxy methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy-5-hydroxymethyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano-5-hydroxymethyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxymethyl-5-carboxyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxymethyl-5-methoxycarbonyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dicyano adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano-5-carboxyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano-5-methoxycarbonyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-carboxyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dicarboxyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-carboxyl-5-methoxycarbonyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 3-methoxycarbonyl adamantane-1-ylmethyl ester, an acrylic acid (meta) 3, 5-dimethoxy carbonyl adamantane-1-ylmethyl ester,

[0020]

Acrylic-acid 3-hydroxy-5-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dihydroxy-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy - 5-cyano-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy - 5-carboxyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy - 5-methoxycarbonyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, Acrylic-acid 3-hydroxymethyl-5-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dihydroxy methyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy - 5-hydroxymethyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano - 5-hydroxymethyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxymethyl - 5-carboxyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxymethyl - 5-methoxycarbonyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, Acrylic-acid 3-cyano-5-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dicyano-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 3-cyano - 5-carboxyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano - 5-methoxycarbonyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, Acrylic-acid 3-carboxyl-5-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dicarboxyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 3-carboxyl - 5-methoxycarbonyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-methoxycarbonyl-5-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, an acrylic acid (meta) 3, 5-dimethoxy carbonyl-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU,

[0021]

Acrylic-acid 3-hydroxy-5-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dihydroxy-7-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy-5-cyano-7-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy-5-carboxyl-7-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy-5-methoxycarbonyl-7-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxymethyl-5-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) (Meta) Acrylic acids 3 and 5 - Dihydroxy methyl-7-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, Acrylic-acid 3-hydroxy-5-hydroxymethyl-7-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano-5-hydroxymethyl-7-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxymethyl-5-carboxyl-7-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxymethyl-5-methoxycarbonyl-7-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano-5-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dicyano-7-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano-5-carboxyl-7-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano-5-methoxycarbonyl-7-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-carboxyl-5-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dicarboxyl-7-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-carboxyl-5-methoxycarbonyl-7-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 3-methoxycarbonyl-5-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, acrylic acids 3 and 5 (meta) - Dimethoxy carbonyl-7-methyl adamantane-1-ylmethyl ester, [0022]

(Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy - 5, 7-dimethyl adamantane-1-IRUESUTERU, Acrylic-acid 3-hydroxymethyl -5, 7-dimethyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 3-cyano - 5, 7-dimethyl adamantane-1-IRUESUTERU, The acrylic-acid 3-carboxyl -5, 7-dimethyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) The acrylic-acid 3-methoxycarbonyl -5, 7-dimethyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy - 5, 7-dimethyl adamantane-1-ylmethyl ester, Acrylic-acid 3-hydroxymethyl -5, 7-dimethyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 3-cyano - 5, 7-dimethyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) The acrylic-acid 3-carboxyl -5, 7-dimethyl adamantane-1-ylmethyl ester, the acrylic-acid (meta) 3-methoxycarbonyl -5, 7-dimethyl adamantane-1-ylmethyl ester, etc. are mentioned.

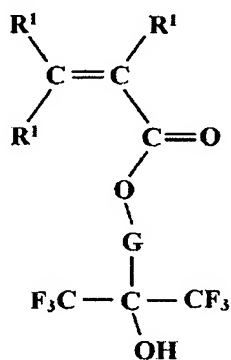
[0023]

In the monomer expressed with a formula (3-1), as a suitable monomer especially Acrylic-acid 3-hydroxy adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dihydroxy adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-cyano adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-carboxyl adamantane-1-ylmethyl ester, (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy-5-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid 3, 5-dihydroxy-7-methyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxy - 5, 7-dimethyl adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) The acrylic-acid 3-carboxyl -5, 7-dimethyl adamantane-1-IRUESUTERU, acrylic-acid (meta) 3-hydroxy - 5 and 7-dimethyl adamantane-1-ylmethyl ester etc. is mentioned.

[0024]

As a monomer which produces the repeat unit expressed with a formula (4), the compound expressed with a formula (4-1) is mentioned.

[Formula 9]



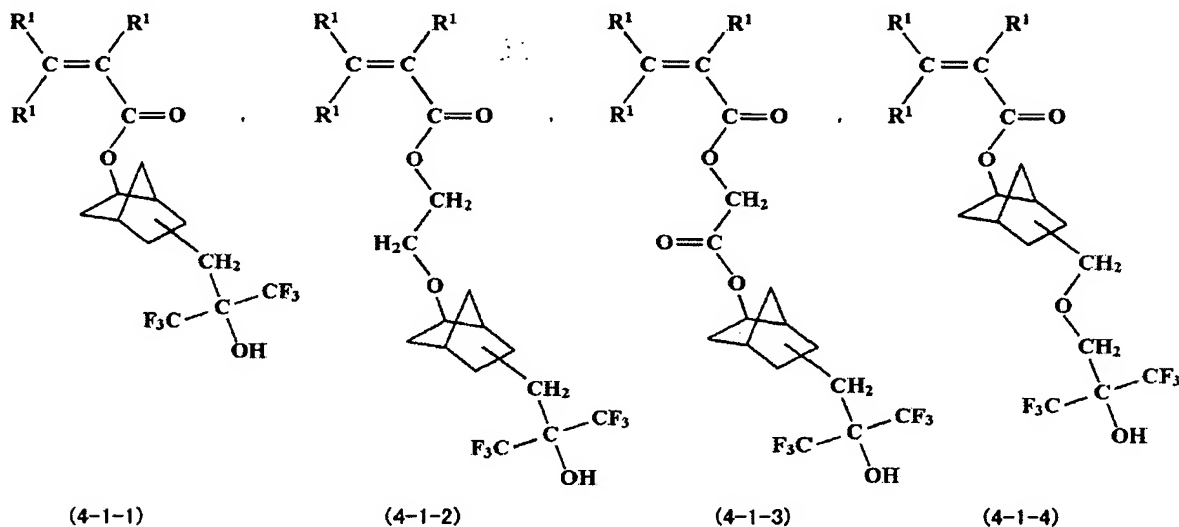
(4-1)

In a formula (4-1), R1 expresses a hydrogen atom, a methyl group, a trifluoromethyl radical, or a

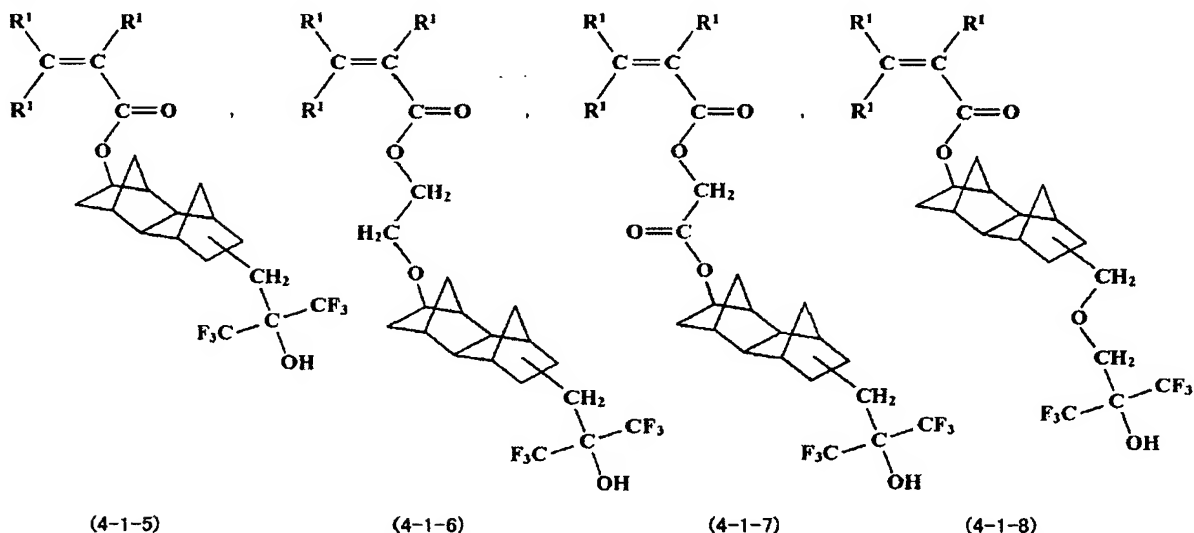
hydroxymethyl group, and G of it is the same as that of G in a formula (4).

In the monomer expressed with a formula (4-1), the monomer expressed with the following type (4-1-1) - a formula (4-1-8) is especially mentioned as a suitable monomer.

[Formula 10]



[Formula 11]



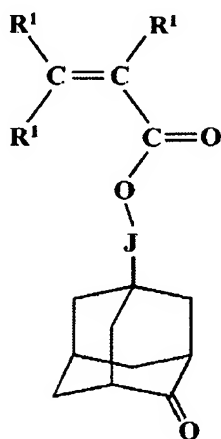
In an upper type, R1 is either a hydrogen atom, a methyl group, a trifluoromethyl radical or a hydroxymethyl group, and is mentioned as a monomer also with that desirable from which the 7th place equivalent to the bridge head of norbornane became an oxygen atom instead of the above-mentioned methylene group.

[0025]

As a monomer which produces the repeat unit expressed with a formula (5), the compound expressed with a formula (5-1) is mentioned.

[Formula 12]



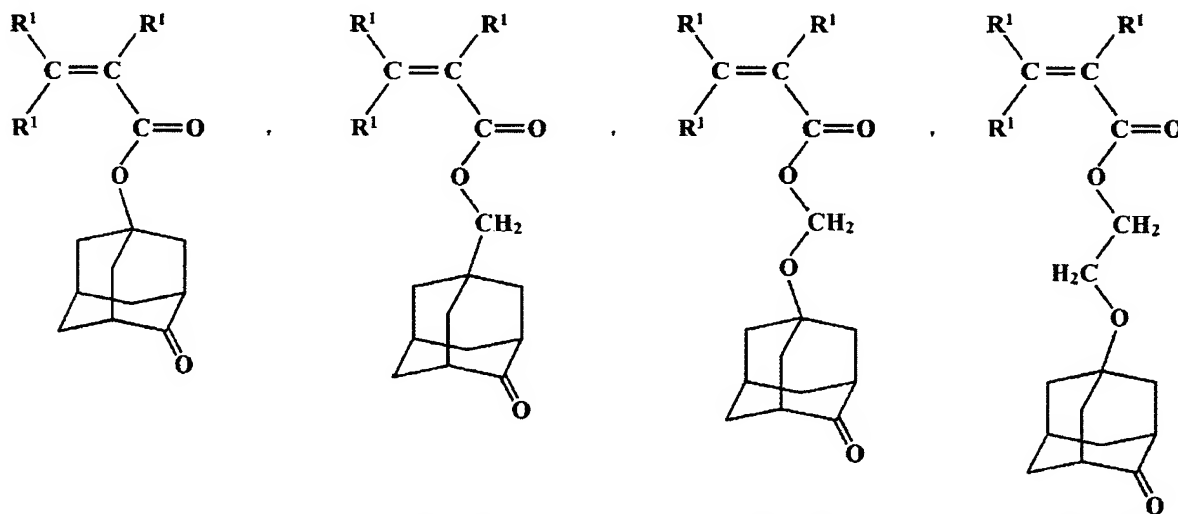


(5-1)

In a formula (5-1),  $R^1$  expresses a hydrogen atom or a methyl group, and  $J$  of it is the same as that of  $J$  in a formula (5).

In the monomer expressed with a formula (5-1), the monomer expressed with the following type (5-1-1) - a formula (5-1-4) is especially mentioned as a suitable monomer.

[Formula 13]



(5-1-1)

(5-1-2)

(5-1-3)

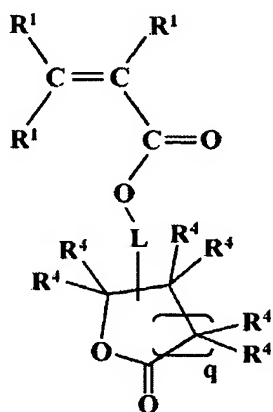
(5-1-4)

In an upper type,  $R^1$  is either a hydrogen atom, a methyl group, a trifluoromethyl radical or a hydroxymethyl group.

[0026]

As a monomer which produces the repeat unit expressed with a formula (6), the compound expressed with a formula (6-1) is mentioned.

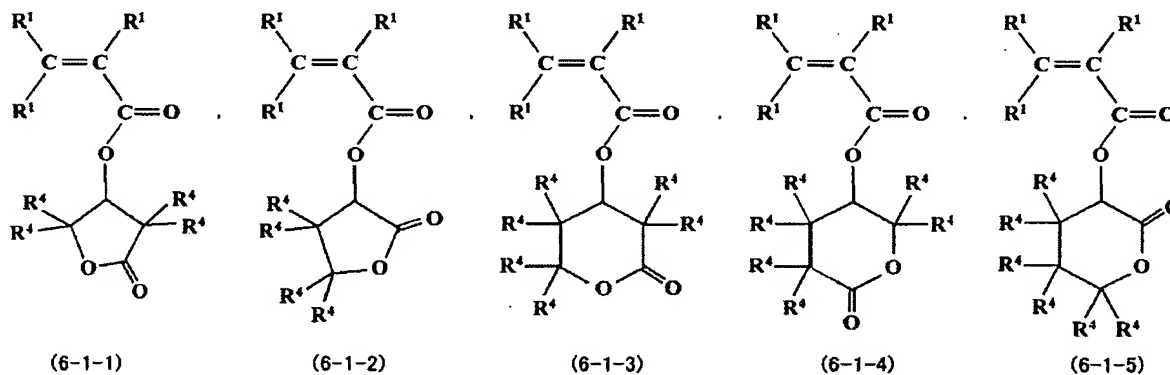
[Formula 14]



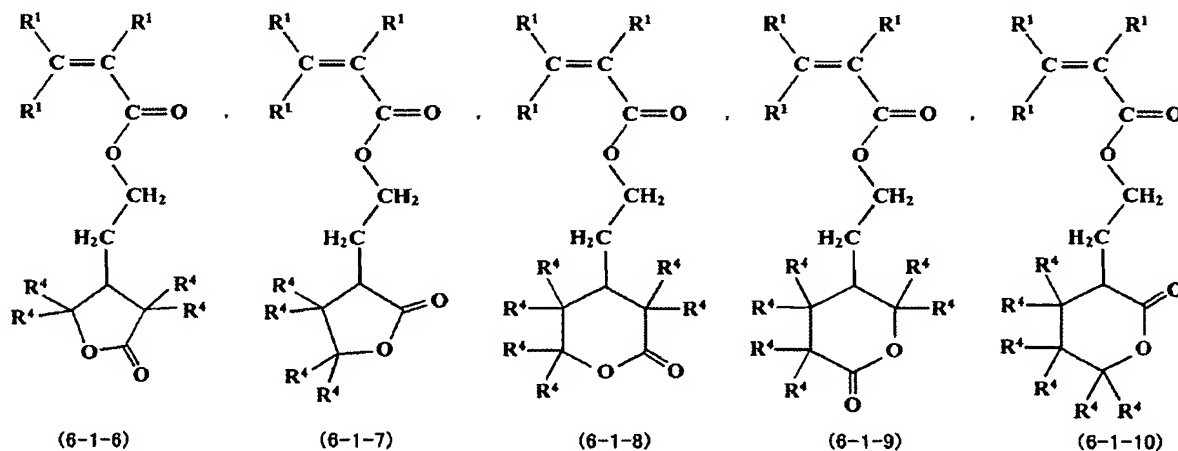
(6-1)

In a formula (6-1), R<sup>1</sup> expresses a hydrogen atom, a methyl group, a trifluoromethyl radical, or a hydroxymethyl group, and q, L, and R<sup>4</sup> of it are the same as that of q, L, and R<sup>4</sup> in a formula (6). In the monomer expressed with a formula (6-1), the monomer expressed with the following type (6-1-1) - a formula (6-1-15) is especially mentioned as a suitable monomer.

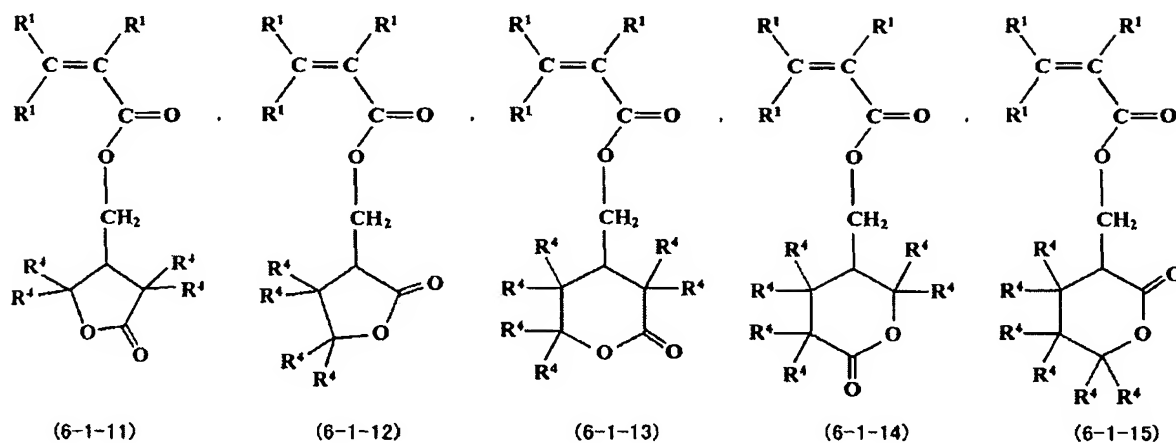
[Formula 15]



[Formula 16]



[Formula 17]

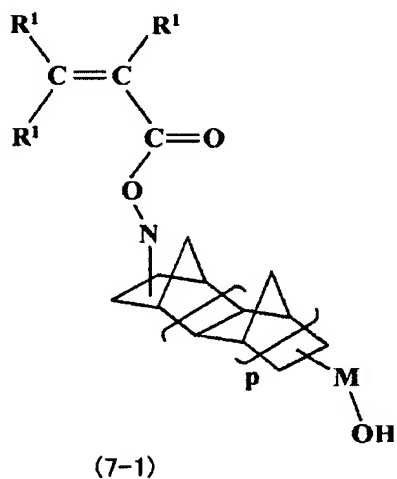


In an upper type, a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a cyclohexyl radical, a norbornyl radical, an adamantyl radical, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, a hydroxymethyl group, a hydroxyethyl radical, etc. are mentioned as a desirable example of R<sup>4</sup>.

[0027]

As a monomer which produces the repeat unit expressed with a formula (7), the compound expressed with a formula (7-1) is mentioned.

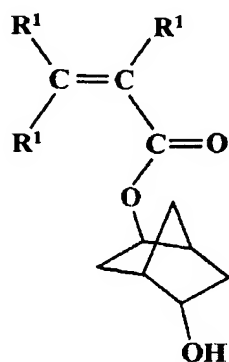
[Formula 18]



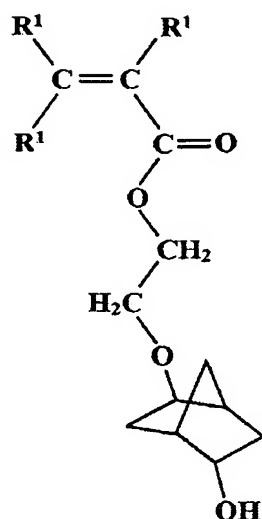
In a formula (7-1), R<sup>1</sup> expresses a hydrogen atom, a methyl group, a trifluoromethyl radical, or a hydroxymethyl group, and N, M, and p of it are the same as that of N, M, and p in a formula (7).

In the monomer expressed with a formula (7-1), the monomer expressed with the following type (7-1-1) - a formula (7-1-9) is especially mentioned as a suitable monomer.

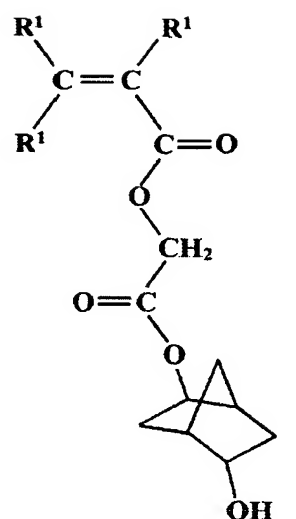
[Formula 19]



(7-1-1)

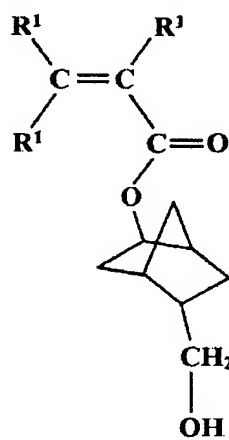


(7-1-2)

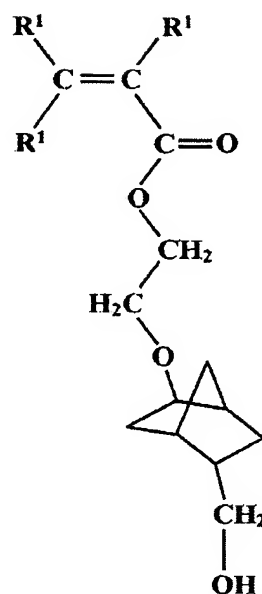


(7-1-3)

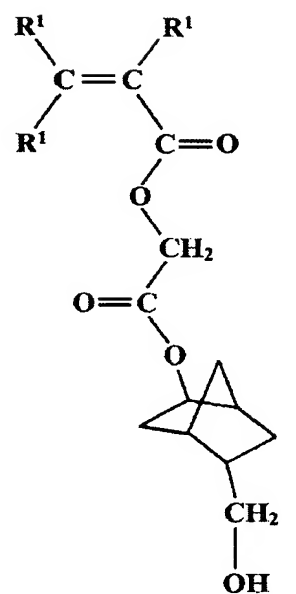
[Formula 20]



(7-1-4)

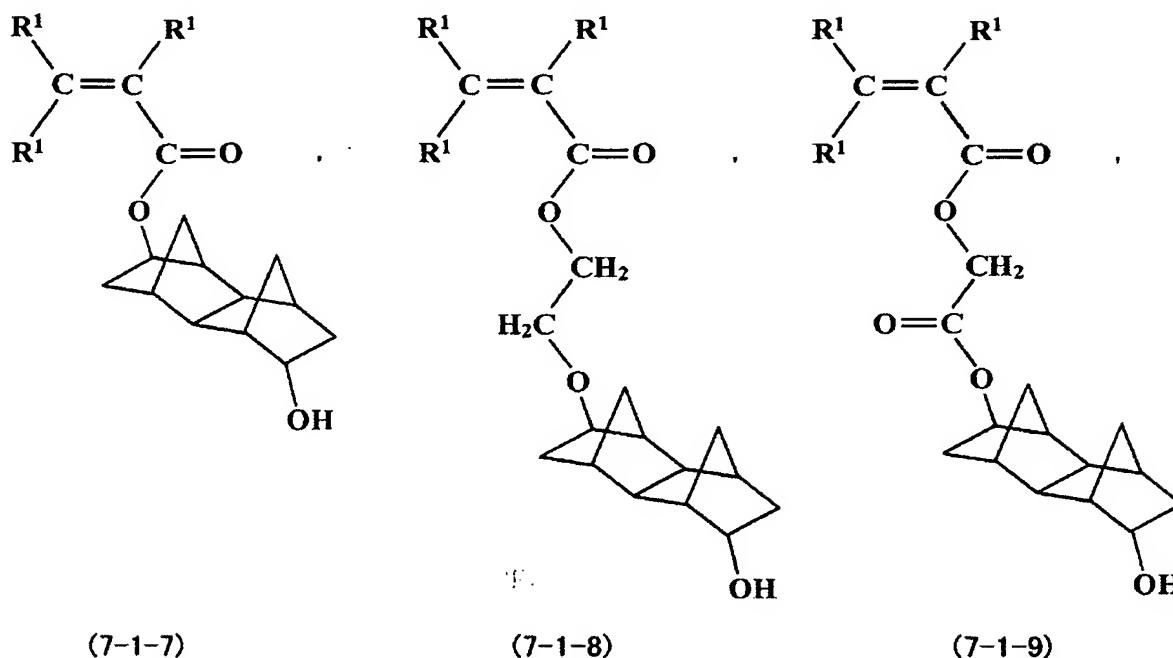


(7-1-5)



(7-1-6)

[Formula 21]



[0028]

The acid dissociation nature machine content resin with Mw/Mn smaller than 1.5 concerning this invention can include the repeat unit of further others in addition to the repeat unit expressed with a formula (1) - a formula (7).

As a monomer which gives other repeat units, for example (meta) Acrylic-acid hydroxy methyl ester, 1-(meta) acrylic-acid-2-hydroxy methyl ester, an acrylic acid (meta), Acrylic-acid-5(6)-hydroxy bicyclo [2.2.1] hept-2-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid-9(10)-hydroxy tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, 7] dodeca-4-IRU, Acrylic-acid carboxyl methyl ester, acrylic-acid (meta)-2-carboxyl ethyl ester, (Meta) Acrylic-acid-3-carboxy adamantane-1-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid-5(6)-carboxy bicyclo [2.2.1] hept-2-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid-9(10)-carboxy tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, 7] dodeca-4-IRUESUTERU, Acrylic-acid cyano methyl ester, 1-(meta) acrylic-acid-2-cyano ethyl ester, (Meta) Acrylic-acid-3-cyano adamantane-1-IRU, acrylic-acid (meta)-5(6)-cyano bicyclo [2.2.1] hept-2-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid-9(10)-cyano tetracyclo [6. 2.1.13, 6.02, 7] dodeca-4-IRUESUTERU, Acrylic-acid methyl ester, ethyl-acrylate (meta) ester, (Meta) Acrylic-acid adamantane-1-IRUESUTERU, acrylic-acid (meta) bicyclo [2.2.1] hept-2-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) An acrylic acid -7, 7-dimethyl bicyclo [2.2.1] hepta--1-IRUESUTERU, and acrylic-acid (meta) tricyclo [5. 2.1.02, 6] deca-8-IRUESUTERU;

[0029]

(Meta) Acrylic acid -7 - Oxo--6-OKISA bicyclo [3.2.1] OKUTA-4-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid-2-methoxycarbonyl -7 - Oxo--6-OKISA bicyclo [3.2.1] OKUTA-4-IRUESUTERU, Acrylic-acid-2-oxo-tetrahydropyran-4-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid-4-MECHIRU 2-oxo-tetrahydropyran-4-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid-5-oxo-tetrahydrofuran-3-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid -2, 2-dimethyl-5-oxo-tetrahydrofuran-3-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid -4, 4-dimethyl-5-oxo-tetrahydrofuran-3-IRUESUTERU, (Meta) Acrylic-acid-2-oxo-tetrahydrofuran-3-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid -4, 4-dimethyl-2-oxo-tetrahydrofuran-3-IRUESUTERU, (Meta) An acrylic acid -5, 5-dimethyl-2-oxo-tetrahydrofuran-3-IRUESUTERU, (Meta) (Meta) Acrylic-acid-5-oxo-tetrahydrofuran-2-ylmethyl ester, an acrylic acid (meta) -3, 3-dimethyl-5-oxo-tetrahydrofuran-2-ylmethyl ester,

[0030]

N and N-dimethyl (meta) acrylamide, a croton amide, a mallein amide, A fumaric amide, mesa KONAMIDO, SHITORAKONAMIDO, an ITAKON amide, etc.; Methylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-hexane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 2-adamantane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 3-adamantane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 4-adamantane JIORUJI (meta) acrylate, tricyclo deca nil JIMECHIRORUJI (meta) acrylate, etc. can be mentioned.

[0031]

As for the acid dissociation nature machine content resin with Mw/Mn smaller than 1.5 concerning this

invention, it is desirable to constitute per at least one repeat of the repeat unit expressed with a formula (2) thru/or a formula (7) with the repeat unit expressed with a formula (1).

the rate in the inside of the copolymer of a repeat unit (1) -- all repeat units -- receiving -- 15 - 70-mol % -- it is 15 - 25-mol % preferably. Less than [ 15 mol % ], it is the inclination for the definition as a resist to deteriorate, and when 70-mol % is surpassed, it is in the inclination for the development nature as a resist to fall.

the rate of the repeat unit (2) in the case of having a repeat unit (2) in a copolymer -- all repeat units -- receiving -- 5 - 70-mol % -- desirable -- 5 - 60-mol %;

the rate of the repeat unit (3) in the case of having a repeat unit (3) in a copolymer -- all repeat units -- receiving -- 5 - 70-mol % -- desirable -- 5 - 50-mol %;

the rate of the repeat unit (4) in the case of having a repeat unit (4) in a copolymer -- all repeat units -- receiving -- 5 - 70-mol % -- desirable -- 5 - 50-mol %;

the rate of the repeat unit (5) in the case of having a repeat unit (5) in a copolymer -- all repeat units -- receiving -- 5 - 70-mol % -- desirable -- 5 - 50-mol %;

the rate of the repeat unit (6) in the case of having a repeat unit (6) in a copolymer -- all repeat units -- receiving -- 5 - 70-mol % -- desirable -- 5 - 50-mol %;

the rate of the repeat unit (7) in the case of having a repeat unit (7) in a copolymer -- all repeat units -- receiving -- 5 - 70-mol % -- it is 5 - 50-mol % preferably.

When the content of a repeat unit (2) surpasses 70-mol %, it is in the inclination for degradation of resolution and the solubility to a resist solvent to fall. When the content of a repeat unit (3) surpasses 70-mol %, it is in the inclination for development nature to fall. When the content of a repeat unit (4) surpasses 70-mol %, it is in the inclination for dry etching resistance to fall. When the content of a repeat unit (5) surpasses 70-mol %, it is in the inclination for resolution to fall. When the content of a repeat unit (6) surpasses 70-mol %, it is in the inclination for development nature to fall. When the content of a repeat unit (7) surpasses 70-mol %, it is in the inclination for development nature to fall.

[0032]

Acid dissociation nature machine content resin can make the value of Mw/Mn smaller than 1.5 easily according to the living radical polymerization which uses a living radical polymerization initiator.

The radical polymerization maintained as a living radical polymerization used for this invention, without losing the activity of a polymerization end is meant. Although living polymerization shows the thing of the polymerization in which an end always continues having activity in a narrow sense, the pseudo-living polymerization which generally has that by which the end was inactivated, and the activated thing in an equilibrium state is also contained. The definition in this invention is also the latter. Research is positively made by the research consortium with living radical polymerizations various in recent years. Radical scavengers, such as a thing and a cobalt porphyrin complex (J. 116 Am.Chem.Soc.1994, 7943) using chain transfer agents, such as a polysulfide, as the example, and a nitroxide compound, are used (it Macromolecules(es)). The atomic migration radical polymerization which makes 1994, 27, 7228, an organic halogenide, etc. an initiator, and makes a transition metal complex a catalyst (JP,2002-145972,A, JP,2002-80523,A, JP,2001-261733,A, JP,2000-264914,A), What has RCSS at the growth end (WO 9801478A1, WO9858974A1, WO9935177A1, WO9931144, US 6380335B1) is mentioned.

[0033]

Hereafter, the suitable living radical polymerization system for this invention is explained.

Among the living radical polymerizations for manufacturing acid dissociation nature machine content resin, the approach using the radical scavenger in the nitroxide compound of a living radical polymerization initiator is first explained in the example which uses a heat radical generating agent and a nitroxide compound for an initiator. Generally in this polymerization, a stable nit ROKISHI free radical (= N-O-) is used as a radical capping agent. As such compounds, although limitation is not carried out, the nit ROKISHI free radical from annular hydroxy amines, such as a 2, 2, 6, and 6-permutation-1-piperidinyloxy radical and a 2, 2, 5, and 5-permutation-1-pyrrolidinyl oxy-radical, is desirable. As a substituent, a with a carbon numbers [ , such as a methyl group and an ethyl group, ] of four or less alkyl group is suitable.

As a concrete nit ROKISHI free radical compound Although limitation is not carried out, 2, 2, 6, a 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy radical (TEMPO), A 2, 2, 6, and 6-tetraethyl-1-piperidinyloxy radical, A 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-oxo--1-piperidinyloxy radical, 2, 2, 5, and 5-tetramethyl-1-pyrrolidinyl oxy-radical, 1, 1 and 3, and 3-tetramethyl-2-ISOINDORI nil oxy-radical, N, and N-G tert butylamine oxy-radical etc. is mentioned. Instead of a nit ROKISHI free radical, a free radical with a stable galvinoxyl (galvinoxyl) free radical etc. can also be used.

[0034]

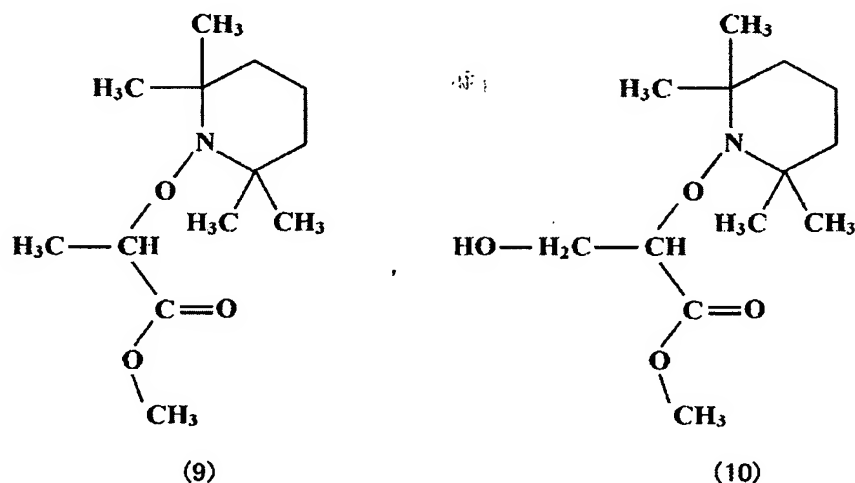
The above-mentioned radical capping agent is used together with a heat radical generating agent. It is thought that the resultant of a radical capping agent and a heat radical generating agent serves as a polymerization initiator, and the polymerization of an addition polymerization nature monomer advances. although especially both concomitant use rate is not what is limited -- a radical capping agent -- one mol -- receiving -- a heat radical generating agent -- 0.1-10 mols are suitable.

As a heat radical generating agent, although various compounds can be used, peroxide and the azo compound which may generate a radical are desirable under polymerization temperature conditions. As this peroxide, although limitation is not carried out, there are alkyls perester, such as peroxy-carbonates; t-butyl peroxyoctoates, such as dialkyl peroxide; diisopropyl peroxy dicarbonate, such as diacyl peroxide; JIKUMIRU peroxide, such as benzoyl peroxide and lauroyl peroxide, and G t-butyl peroxide, and bis(4-t-butyl cyclohexyl) peroxy dicarbonate, and t-butyl peroxybenzoate, etc. Especially benzoyl peroxide is desirable. As an azo compound, 2,2'-azobis isobutyronitrile, 2, and 2'-azobis - (2,4-dimethylvaleronitrile), 2, and 2'-azobis - (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), azobisisobutanoic acid dimethyl, etc. are mentioned, and especially azobisisobutanoic acid dimethyl is desirable.

[0035]

Moreover, the alkoxy amine compounds shown in a formula (9) and a formula (10) can be used as an initiator instead of the example using a heat radical generating agent and a radical capping agent as reported by 28 volumes and 2993 pages in macro leakage-at-bulb KYURUZU (Macromolecules) and 1995.

[Formula 22]



If what has functional groups, such as a hydroxyl group as it shown in the formula (10), is used when using an alkoxy amine compound as an initiator, the polymer which has a functional group at the end will be obtained.

Although polymerization conditions, such as the monomer and solvent which are used by the polymerization using radical scavengers, such as the above-mentioned nitroxide compound, and polymerization temperature, are not limited, they are the same as that of what is used about the atomic migration radical polymerization explained below, and are not cared about.

[0036]

As a living radical polymerization initiator, the polymerization initiator which consists of a transition metal complex, an organic halogenated compound and Lewis acid, or an amine can be used.

As a central metal which constitutes a transition metal complex, the 7-11th group elements (it calls at the periodic table of the publication edited "the 4th edition of chemistry handbook basic volume I revision" (1993) by the Chemical Society of Japan) of the periodic table, such as iron, copper, nickel, a rhodium, a ruthenium, and a rhenium, are mentioned preferably. A ruthenium and copper are desirable especially.

As an example of the transition metal complex which uses a ruthenium as a central metal A dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium, a dichloro tris (tributyl phosphine) ruthenium, A dichloro (cyclo-octadiene) ruthenium, a dichlorobenzene ruthenium, A dichloro p-cymene ruthenium, a dichloro (norbornadiene) ruthenium, A cis--dichlorobis (2 and 2'-bipyridine) ruthenium, a dichloro tris (1, 10-

phenanthroline) ruthenium, A carbonyl chloro hydride tris (triphenyl phosphine) ruthenium, A chloro cyclopentadienyl bis(triphenyl phosphine) ruthenium, A chloro pentamethylcyclopentadienyl bis(triphenyl phosphine) ruthenium, A chloro indenyl bis(triphenyl phosphine) ruthenium etc. is mentioned. A dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium, a chloro pentamethylcyclopentadienyl bis(triphenyl phosphine) ruthenium, or a chloro indenyl bis(triphenyl phosphine) ruthenium is mentioned especially preferably. [0037]

An organic halogenated compound functions as a polymerization initiator. As such an organic halogenated compound, an alpha-halogeno carbonyl compound or alpha-halogeno carboxylate can be used, alpha-halogeno carboxylate is desirable especially, and they are 2-BUROMO-isobutane acid ethyl, 2-BUROMO propionic-acid 2-hydroxyethyl, and 2-chloro as the example. - 2, 4, and 4-trimethyl glutaric-acid dimethyl etc. can be mentioned.

[0038]

Lewis acid or an amine functions as an activator. As such Lewis acid, for example Aluminum thoria RUKOKISHIDO; bis(2, 6-G t-butyl phenoxy) methyl aluminum, such as aluminum TORIISO propoxide and aluminum NIUMUTORI (t-butoxide), A screw Bis(permutation aryloxy) alkylaluminum, such as methyl aluminum; Tris (permutation aryloxy) aluminum [, such as tris (2, 6-diphenyl phenoxy) aluminum, ]; (2, 4, 6-tree t-butyl phenoxy) Titanium tetra-alkoxides, such as titanium tetraisopropoxide, etc. can be mentioned, and it is aluminum thoria RUKOKISHIDO preferably, and is aluminum TORIISO propoxide especially preferably.

As an amine, for example Monomethylamine, ethylamine, propylamine, Aliphatic series primary amine, such as isopropylamine and a butylamine, dimethylamine, Aliphatic series secondary amine, such as diethylamine, a dipropyl amine, diisopropylamine, and dibutyl amine, A trimethylamine, triethylamine, tripropylamine, a triisopropyl amine, Fatty amines, such as aliphatic series tertiary amine, such as tributylamine; N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine, N, N, N', N'&apos;, N' &apos;;-pentamethyl diethylenetriamine, Aliphatic series polyamine, such as a 1, 1, 4, 7, 10, and 10-HEKISAMECHIRUTORI ethylene tetra-amine; An aniline, Aromatic amines, such as aromatic series tertiary amine, such as aromatic series secondary amine, such as aromatic series primary amine, such as a toluidine, and a diphenylamine, and a triphenylamine, etc. can be mentioned. Especially, fatty amine is desirable and a butylamine, dibutyl amine, tributylamine, etc. are especially desirable.

[0039]

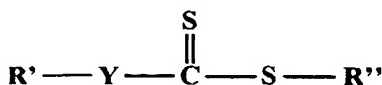
Although not necessarily limited about the content rate of each component in the polymerization initiator system which consists of a transition metal complex, an organic halogenated compound and Lewis acid, or an amine, since there is an inclination for a polymerization to become late when the rate of a transition metal complex to an organic halogenated compound is too low, and there is an inclination for the molecular weight distribution of the polymer which will be conversely obtained if too high to become large, as for the mole ratio of a transition metal complex:organic halogenated compound, it is desirable that it is the range of 0.05:1-1:1. Moreover, since there is an inclination for a polymerization to become late if the rate of the Lewis acid to a transition metal complex or an amine is too low, and for the molecular weight distribution of the polymer which will be conversely obtained if too high to become large, as for the mole ratio of organic halogenated compound:Lewis acid or an amine, it is desirable that it is within the limits of 1:1-1:10.

The above-mentioned living radical polymerization initiator system can usually be prepared by mixing the polymerization initiator of a transition metal complex and an organic halogenated compound and Lewis acid, or the activator of an amine with a conventional method just before use. Moreover, the transition metal complex, the polymerization initiator, and the activator are kept separately, respectively, and it adds separately in the polymerization system of reaction, respectively, it mixes in the polymerization system of reaction, and you may make it function as a living radical polymerization initiator system.

[0040]

The compound which expresses to a formula (8) as other living radical polymerization initiators is mentioned.

[Formula 23]



(8)



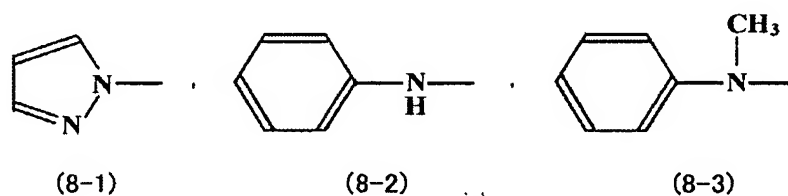
R' expresses the alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-15 which may contain an ester group, a ether group, the amino group, an amide group, etc. among a formula (8), Y expresses single bond, an oxygen atom, a nitrogen atom, or a sulfur atom, and R' expresses the alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-15 which may contain an ester group, a ether group, the amino group, etc.

Although it is desirable as R' especially when Y is single bond, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a cyclohexyl radical, a norbornyl radical, a dinor bornyl radical, an adamantyl radical, a phenyl group, benzyl, a hydroxymethyl group, a hydroxyethyl radical, a hydroxy cyclohexyl radical, etc. are mentioned as an example.

Although it is desirable especially when Y is an oxygen atom, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a cyclohexyl radical, a norbornyl radical, a dinor bornyl radical, an adamantyl radical, a phenyl group, benzyl, a hydroxymethyl group, a hydroxyethyl radical, a hydroxy cyclohexyl radical, etc. are mentioned as an example.

Although R'-Y- in the above-mentioned formula (8) turns into N(R(R'))- when Y is a nitrogen atom As an example of an especially desirable thing of R' at that time, it becomes independent. A methyl group, An ethyl group, a propyl group, butyl, a cyclohexyl radical, a norbornyl radical, A dinor bornyl radical, an adamantyl radical, a phenyl group, benzyl, a hydroxymethyl group, a hydroxyethyl radical, a hydroxy cyclohexyl radical, a piperidinyl radical, a dimethylamino radical, a diethylamino radical, an acetamide radical, etc. are mentioned. Moreover, R' may form the ring and the radical expressed with a formula (8-1) - a formula (8-3) in that case is mentioned.

[Formula 24]

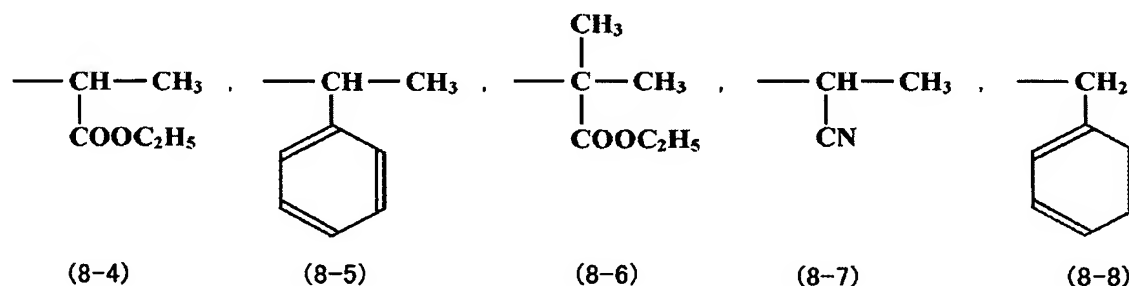


[0041]

Although it is desirable especially when Y is a sulfur atom, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a cyclohexyl radical, a norbornyl radical, a dinor bornyl radical, an adamantyl radical, a phenyl group, benzyl, a hydroxymethyl group, a hydroxyethyl radical, a hydroxy cyclohexyl radical, etc. are mentioned as an example.

Moreover, especially, although it is desirable, the radical which is R' and which is expressed with a formula (8-4) - a formula (8-8) is mentioned as an example.

[Formula 25]



[0042]

The above-mentioned polymerization initiator can be used, using it together with heat or an optical radical generating agent. As an example of a heat radical generating agent, 2 and 2'-azobis (isobutyronitrile), 2, 2'-azobis (2-cyano-2-butane) and dimethyl 2 and 2'-azobis dimethyl iso butyrate, - azobis (4-cyano pentanoic

acid), and 4 and 4 '1, 1'-azobis (cyclohexane carbonitrile), A 2-(t-butyl azo)-2-cyano propane, 2, and 2'-azobis [2-methyl-N-(1 1)-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl] propione amide, A 2 and 2'-azobis [2-methyl-N-hydroxyethyl]-propione amide, 2 and 2'-azobis (N and N'-dimethylene isobutyl amidine) dihydrochloride, - azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride, and 2 and 2 '2, 2'-azobis (N and N'-dimethylene isobutyl amine), 2 and 2'-azobis (2-methyl-N-[1 and 1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl] propione amide), 2 and 2'-azobis (a 2-methyl-N-[1 and 1-bis(hydroxymethyl) ethyl] propione amide --) 2 and 2'-azobis [a 2-methyl-N-(2-hydroxyethyl) propione amide], 2 and 2-azobis (isobutyl amide) JIHIDORATO, 2, and 2'-azobis (2,2,4-trimethylpentane), 2 and 2'-azobis (isobutane), t-butylperoxy acetate, t-butylperoxy benzoate, t-butylperoxy oct art, A t-butylperoxy neo DEKANO art, t-butylperoxy iso butyrate, t-amyl pel OKISHIPI barat, t-butyl pel OKISHIPI barat, G isopropyl peloxydicarbonate, dicyclohexyl peloxydicarbonate, Dicumyl peroxide, dibenzoyl peroxide, JIRAU roil peroxide, peroxy potassium disulfate, peroxy disulfuric acid ammonium, G t-hyponitrous acid butyl, hyponitrous acid JIKUMIRU, etc. are mentioned.

[0043]

As a solvent used for a living radical polymerization For example, cycloalkanes, such as a cyclohexane and cycloheptane; Ethyl acetate, Alkyl lactone [, such as saturation carboxylate; gamma-butyrolactone ], such as n-butyl acetate, acetic-acid i-butyl, methyl propionate, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate; A tetrahydrofuran, EERU, such as dimethoxyethane and diethoxy ethane; 2-butanone, Cycloalkyl ketones [, such as an alkyl ketones; cyclohexanone, ], such as 2-heptanone and methyl isobutyl ketone; 2-propanol, Alcohols, such as propylene glycol monomethyl ether; Toluene, Aromatic series, such as a xylene and a chlorobenzene; non-proton system polar solvents, such as dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, dimethylacetamide, and a N-methyl-2-pyrrolidone, or a non-solvent can be mentioned.

These solvents are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them.

Moreover, 40-150 degrees C of reaction temperature in the above-mentioned polymerization are usually 50-130 degrees C preferably, and reaction time is usually 1 - 48 hours preferably for 1 to 96 hours.

[0044]

As for the acid dissociation nature machine content resin concerning this invention, it is desirable that it is the polymer by which the polymerization was carried out at random without each repeat unit which constitutes this resin becoming in block.

It is obtained by dropping and carrying out the polymerization of what bundled up the monomer which generates the repeat unit expressed with the above-mentioned formula (1) thru/or (7) as a means which carries out the polymerization of the monomer which constitutes each repeat unit at random, or was mixed. As for the obtained acid dissociation nature machine content resin having few impurities, such as a halogen and a metal, it is desirable that a residual monomer and an oligomer component are 0.1 % of the weight etc. below in a default, for example, HPLC, with a natural thing, and the resist which the sensibility as a resist, resolution, process stability, a pattern configuration, etc. are not only further improvable by that cause, but does not have aging, such as a foreign matter in liquid and sensibility, is obtained.

[0045]

The acid dissociation nature machine content resin obtained by the living radical polymerization method may have the residue of the initiator origin at the chain end. Although you may have this residue, this residue is further removable using a superfluous radical polymerization initiator. After refining the polymer which performed end processing after living radical polymerization reaction termination and to its polymerization reaction termination object, or was once generated, polymer end processing can be performed.

The radical polymerization initiator which can be used can be used if a radical can be generated on condition that chain end group processing. As radical generating conditions, high-energy radiation, such as heat, light, a gamma ray, or an electron beam, is mentioned.

Initiators, such as peroxide and an azo compound, are mentioned as an example of a radical polymerization initiator. Although not limited especially, as a concrete radical polymerization initiator, - azobisisobutyronitril (azobisisobutironitoriru), and t-butyl hydroperoxide, t-butyl par benzoate, benzoyl peroxide, 2, and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), 2, and 2 '1, 1'-azobis (cyclohexane carbonitrile), dimethyl-2,2'-azobisisobutyrate (MAIB), the benzoin ether, a benzophenone, etc. are mentioned.

When a heat radical polymerization initiator is used, about 20-200 degrees C of 40-150 degrees C of temperature of a resin end group processing reaction are 50-100 degrees C still more preferably preferably. The ambient atmosphere of a reaction is the inert atmosphere of nitrogen, an argon, etc., or an atmospheric-air ambient atmosphere. the pressure of a reaction -- ordinary pressure -- or it can pressurize. 1 - 800% mol

of the total number of mols of residue to which the amount of a radical polymerization initiator exists in the polymer by which end processing is carried out as an amount of radicals which a radical polymerization initiator generates -- desirable -- 50 - 400% mol -- more -- desirable -- 100 - 300% mol -- it can introduce so that it may become a mol 200 to 300% further more preferably.

The reaction time of end processing is 2 - 12 hours more preferably for 1 to 24 hours for 0.5 to 72 hours.

Removal of residue, such as a polymer end to a thio group, is 95% further more preferably 85% more preferably at least 75% at least 50%. The polymer by which end processing was carried out is permuted by the fragment of the radical initiator originating in the radical initiator used for the end by the new radical species, for example, an end processing reaction. The obtained polymer has a new group in an end, and can be used according to an application.

In addition, polymer end processing can remove the residue of the polymerization initiator origin also by the approach of a publication in the international public presentation official report WO 02/090397.

[0046]

As a purification method of the acid dissociation nature machine content resin concerning this invention, the following approaches are mentioned, for example. The approach change a metal into a chelate condition and aqueous acids, such as an approach, oxalic acid, a sulfonic acid, etc. to which the metal in a resin solution is made to stick using a F-potential filter as an approach of removing impurities, such as a metal, remove it by washing a resin solution etc. is mentioned. moreover, as an approach of removing a residual monomer and an oligomer component below to default value The \*\*\*\* extraction method which removes a residual monomer and an oligomer component by combining rinsing and a suitable solvent, The purification approach in solution conditions, such as ultrafiltration which carries out extract removal only of the following [ specific molecular weight ], There is the purification approach in the solid state of a poor solvent washing the resin slurry carried out the reprecipitating method [ for removing a residual monomer etc. ] and \*\* exception by making resin solidify in a poor solvent by a resin solution being dropped at a poor solvent. Moreover, these approaches are also combinable.

It is influenced by the physical properties of the resin to refine etc. as a poor solvent used for the above-mentioned reprecipitating method, and cannot generally \*\*\*\*\*. Suitably, a poor solvent is selected.

[0047]

the polystyrene equivalent weight average molecular weight according [ Mw of acid dissociation nature machine content resin ] to gel permeation chromatography (GPC) -- it is -- the value -- usually -- 1,000-300,000 -- desirable -- 2,000-200,000 -- it is 3,000-100,000 still more preferably. In this case, when there is an inclination for the thermal resistance as a resist to fall [ Mw of resin ] less than by 1,000 and 300,000 is surpassed on the other hand, there is an inclination for the development nature as a resist to fall. Moreover, the ratios (Mw/Mn) of Mw and Mn of resin are 1-1.3 preferably one to less than 1.5. In this invention, acid dissociation nature machine content resin is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it.

[0048]

A radiation-sensitive resin constituent is obtained by combining with the above-mentioned acid dissociation nature machine content resin the radiation-sensitive acid generator which is the component which generates an acid by the exposure of a radiation.

As a thing desirable as a radiation-sensitive acid generator Triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate, triphenylsulfonium nona fluoro-n-butane sulfonate, Triphenylsulfonium perfluoro-n-octane sulfonate, Triphenylsulfonium 2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonate, Triphenylsulfonium 2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonate, Triphenylsulfonium N, N-bis(nona fluoro-n-butane sulfonyl) imidate, triphenylsulfonium camphor sulfonate,

[0049]

4-cyclohexyl FENIRUJIFENIRU sulfonium trifluoromethane sulfonate, 4-cyclohexyl phenyl diphenyl SURUHONIUMUNONAFURUORO-n-butane sulfonate, 4-cyclohexyl FENIRUJIFENIRU sulfonium perfluoro-n-octane sulfonate, 4-cyclohexyl phenyl diphenyl sulfonium 2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonate, 4-cyclohexyl phenyl diphenyl sulfonium 2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonate, 4-cyclohexyl phenyl diphenyl sulfonium N, N-bis(nona fluoro-n-butane sulfonyl) imidate, 4-cyclohexyl FENIRUJIFENIRU sulfonium camphor sulfonate,

[0050]

4-t-buthylphenyl diphenyl sulfonium trifluoromethane sulfonate, 4-t-buthylphenyl diphenyl sulfonium NONAFURUORO-n-butane sulfonate, 4-t-buthylphenyl diphenyl sulfonium perfluoro-n-octane sulfonate,

4-t - Buthylphenyl diphenyl sulfonium 2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonate, 4-t-buthylphenyl diphenyl sulfonium 2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonate, 4-t-buthylphenyl diphenyl sulfonium N, N-bis(nona fluoro-n-butane sulfonyl) imideate, 4-t-buthylphenyl diphenyl sulfonium camphor sulfonate,  
[0051]

Tori (4-t-buthylphenyl) sulfonium trifluoromethane sulfonate, Tori (4-t-buthylphenyl) sulfonium nona fluoro-n-butane sulfonate, Tori (4-t-buthylphenyl) sulfonium perfluoro-n-octane sulfonate, Tori (4-t-buthylphenyl) sulfonium 2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonate, Tori (4-t-buthylphenyl) sulfonium 2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonate, Tori (4-t-buthylphenyl) sulfonium N, N-bis(nona fluoro-n-butane sulfonyl) imideate, Tori (4-t-buthylphenyl) sulfonium camphor sulfonate,  
[0052]

Diphenyliodonium trifluoromethane sulfonate, diphenyliodonium nona fluoro-n-butane sulfonate, Diphenyliodonium perfluoro-n-octane sulfonate, Diphenyliodonium 2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonate, Diphenyliodonium 2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonate, Diphenyliodonium N, N-bis(nona fluoro-n-butane sulfonyl) imideate, diphenyliodonium camphor sulfonate,  
[0053]

Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium trifluoromethane sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium nona fluoro-n-butane sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium perfluoro-n-octane sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium 2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium 2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium N, N-bis(nona fluoro-n-butane sulfonyl) imideate, bis(4-t-buthylphenyl) iodonium camphor sulfonate,  
[0054]

1-(4-n-butoxy naphthalene 1-IRU) tetrahydro CHIOFENIUMU trifluoromethane sulfonate, 1-(4-n-butoxy naphthalene 1-IRU) tetrahydro thio FENIUMUNONA fluoro-n-butane sulfonate, 1-(4-n-butoxy naphthalene 1-IRU) tetrahydro thio FENIUMU perfluoro-n-octane sulfonate, 1 - (4-n-butoxy naphthalene 1-IRU) Tetrahydro thio FENIUMU 2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonate, 1-(4-n-butoxy naphthalene 1-IRU) tetrahydro thio FENIUMU 2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonate, 1-(4-n-butoxy naphthalene 1-IRU) tetrahydro thio FENIUMU N, N-bis(nona fluoro-n-butane sulfonyl) imideate, 1-(4-n-butoxy naphthalene 1-IRU) tetrahydro CHIOFENIUMU camphor sulfonate,  
[0055]

1-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) tetrahydro CHIOFENIUMU trifluoromethane sulfonate, 1-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) tetrahydro thio FENIUMUNONA fluoro-n-butane sulfonate, 1-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) tetrahydro thio FENIUMU perfluoro-n-octane sulfonate, 1 - (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) Tetrahydro thio FENIUMU 2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonate, 1-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) tetrahydro thio FENIUMU 2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonate, 1-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) tetrahydro thio FENIUMU N, N-bis(nona fluoro-n-butane sulfonyl) imideate, 1-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) tetrahydro CHIOFENIUMU camphor sulfonate,  
[0056]

N-(trifluoromethane sulfonyloxy) succinimide, N-(nona fluoro-n-butane sulfonyloxy) succinimide, N-(perfluoro-n-octane sulfonyloxy) succinimide, N-(2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonyloxy) succinimide, N-(2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonyloxy) succinimide, N-(camphor sulfonyloxy) succinimide,  
[0057]

The N-(trifluoromethane sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide, The N-(nona fluoro-n-butane sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide, The N-(perfluoro-n-octane sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide, The N-(2-bicyclo [2.2.1] hept-2-IRU - 1, 1, 2, and 2-tetrafluoro ethane sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide, The N-(2-(3-tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodecanyl)-1 and 1-difluoroethane sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide, The N-(camphor sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide, etc. are mentioned.  
[0058]

⋮

In this invention, a radiation-sensitive acid generator is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it.

the acid dissociation nature machine content resin 100 weight section from a viewpoint from which the amount of the radiation-sensitive acid generator used secures the sensibility and development nature as a resist -- receiving -- usually -- 0.1 - 20 weight section -- it is 0.1 - 7 weight section preferably. In this case, there is an inclination which becomes [ the amount of the radiation-sensitive acid generator used ]-the transparency over a radiation falling and being able to be hard to obtain a rectangular resist pattern if there is an inclination for sensibility and development nature to fall, under in the 0.1 weight section and 20 weight sections are surpassed on the other hand.

[0059]

It is desirable to blend with the radiation-sensitive resin constituent of this invention the acid diffusion control agent which has the operation which controls the diffusion phenomenon in the resist coat of the acid produced from an acid generator by exposure, and controls the chemical reaction in a non-exposing field which is not desirable.

While the storage stability of the radiation-sensitive resin constituent obtained by blending such an acid diffusion control agent improves further and the resolution as a resist improves further, line breadth change of the resist pattern by fluctuation of the length soaking time (PED) from exposure to a development can be suppressed, and the constituent which was extremely excellent in process stability is obtained.

As an acid diffusion control agent, the nitrogen-containing organic compound from which basicity does not change with the exposure or heat-treatment in the formation process of a resist pattern is desirable.

As such a nitrogen-containing organic compound, a "tertiary amine compound", an "amide group content compound", "the 4th class ammonium hydroxide compound", a "nitrogen-containing heterocyclic compound", etc. can be mentioned.

[0060]

As a "tertiary amine compound", for example Triethylamine, tree n propylamine, Tree n butylamine, tree n-pentylamine, tree n-hexylamine, A tree n-heptyl amine, a tree n-octyl amine, a tree n-nonyl amine, A tree n-DESHIRU amine, cyclohexyl dimethylamine, dicyclohexyl monomethylamine, The Tori (cyclo) alkylamines, such as tricyclo hexylamine; An aniline, N-methylaniline, N,N-dimethylaniline, 2-methylaniline, 3-methylaniline, 4-methylaniline, 4-nitroaniline, 2, 6-dimethylaniline, 2, 6-diisopropyl aniline, a diphenylamine, a triphenylamine, aromatic amine [, such as a naphthylamine, ]; -- alkanolamine [, such as triethanolamine and diethanolaniline, ]; -- N, N, N', and N' - tetramethylethylenediamine -- N, N, N', N'-tetrakis (2-hydroxypropyl) ethylenediamine, 1, 3-screw [1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene tetramethylenediamine, A 2 and 2-bis(4-aminophenyl) propane, a 2-(3-aminophenyl)-2-(4-aminophenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(3-hydroxyphenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl) propane, 1, 4-screw [1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] Benzene, 1, 3-screw [1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] Benzene, the bis(2-dimethylaminoethyl) ether, the bis(2-diethylaminoethyl) ether, etc. can be mentioned.

[0061]

As an "amide group content compound", for example A N-t-butoxy cull BONIRUJI-n-octyl amine, An N-t-butoxy cull BONIRUJI-n-nonyl amine, a N-t-butoxy cull BONIRUJI-n-DESHIRU amine, N-t-butoxy cull BONIRUJI cyclohexylamine, an N-t-butoxycarbonyl-1-adamanthyl amine, An N-t-butoxycarbonyl-N-methyl-1-adamanthyl amine, An N and N-G t-butoxycarbonyl-1-adamanthyl amine, N, an N-G t-butoxycarbonyl-N-methyl-1-adamanthyl amine, N-t-butoxycarbonyl -4, 4'-diamino diphenylmethane, N and N'-G t-butoxy KARUBONIRUHEKISA methylene diamine, N and N, and N'N'-tetra--t-butoxy KARUBONIRUHEKISA methylene diamine, N and N'-G t-butoxycarbonyl -1, 7-diamino heptane, N and N'-G t-butoxycarbonyl -1, 8-diamino octane, N and N'-G t-butoxycarbonyl -1, 9-diamino nonane, N and N'-G t-butoxycarbonyl -1, 10-diamino decane, N and N'-G t-butoxycarbonyl -1, 12-diamino dodecane, A 1-(t-butoxycarbonyl)-2-pyrrolidine methanol, t-butyl (tetrahydro-2-OKISA-3-furanyl) carbamate, N, N'-G t-butoxycarbonyl -4, 4'-diamino diphenylmethane, N-t-butoxycarbonyl group content amino compounds, such as a N-t-butoxy cull BONIRUBENZU imidazole, N-t-butoxycarbonyl-2-methylbenzimidazol, and N-t-butoxycarbonyl-2-phenyl benzimidazole, etc. can be mentioned.

[0062]

As "the 4th class ammonium hydroxide compound", tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, tetra--n-propyl ammonium hydroxide, tetra--n-butyl ammonium hydroxide, etc. can be mentioned, for example.

As a "nitrogen-containing heterocyclic compound", for example An imidazole, 4-methyl imidazole, 1-

benzyl-2-methylimidazole, 4-methyl-2-phenylimidazole, Imidazole derivatives, such as benzimidazole 2-phenyl benzimidazole; A pyridine, 2-methylpyridine, 4-methylpyridine, 2-ethylpyridine, 4-ethyl pyridine, 2-phenyl pyridine, 4-phenyl pyridine, a 2-methyl-4-phenyl pyridine, Nicotine, a nicotinic acid, nicotinamide, a quinoline, 4-hydroxyquinoline, Pyridines, such as 8-oxyquinoline and an acridine; Others [ piperazines /, such as a piperazine and 1-(2-hydroxyethyl) piperazine, ], Pyrazine, a pyrazole, pyridazine, kino ZARIN, a pudding, a pyrrolidine, A piperidine, 3-piperidino -1, 2-propanediol, a morpholine, 4-methyl morpholine, 1, 4-dimethyl piperazine, 1, 4-diazabicyclo [2.2.2] octanes etc. can be mentioned.

[0063]

A tertiary amine compound, an amide group content compound, a nitrogen-containing heterocyclic compound, etc. are desirable among these nitrogen-containing organic compounds, and N-t-butoxycarbonyl group content amino compound is desirable in an amide group content compound, and imidazole derivatives are desirable in a nitrogen-containing heterocyclic compound.

An acid diffusion control agent is independent, or can mix and use two or more sorts.

The loadings of an acid diffusion control agent are below 5 weight sections still more preferably below 10 weight sections preferably usual and below 15 weight sections to the resin 100 weight section. In this case, when the loadings of an acid diffusion control agent surpass 15 weight sections, there is an inclination for the development nature of the sensibility as a resist or the exposure section to fall. In addition, there is a possibility that the pattern configuration and dimension fidelity as a resist may fall that the loadings of an acid diffusion control agent are under the 0.001 weight section depending on process conditions.

[0064]

Moreover, the additive containing the acid dissociation nature organic radical which shows the operation which improves further an adhesive property with dry etching resistance, a pattern configuration, and a substrate etc. which do not /Carry out can be blended with the radiation-sensitive resin constituent of this invention.

As such an additive, for example 1-adamantane carboxylic-acid t-butyl, 1-adamantane carboxylic-acid t-butoxy carbonylmethyl, 1-adamantane carboxylic-acid alpha-butyrolactone ester, 1, 3-adamantane dicarboxylic acid G t-butyl, 1-adamantane acetic-acid t-butyl, 1-adamantane acetic-acid t-butoxy carbonylmethyl, 1, 3-ADAMANTANJI acetic-acid G t-butyl, 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (adamanthyl carbonyloxy) hexane, Deoxycholic acid t-butyl, deoxycholic acid t-butoxy carbonylmethyl, Deoxycholic acid 2-ethoxyethyl, deoxycholic acid 2-cyclohexyloxy ethyl, Deoxycholic acid 3-oxocyclohexyl, deoxycholic acid tetrahydropyranyl, Deoxycholic acid mevalonolactone ester, lithocholic acid t-butyl, Lithocholic acid t-butoxy carbonylmethyl, lithocholic acid 2-ethoxyethyl, Lithocholic acid 2-cyclohexyloxy ethyl, lithocholic acid 3-oxocyclohexyl, Lithocholic acid tetrahydropyranyl, lithocholic acid mevalonolactone ester, adipic-acid dimethyl, adipic-acid diethyl, adipic-acid dipropyl, adipic-acid di-n-butyl, di-t-butyl adipate, etc. can be mentioned.

These alicycle group additives are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them.

The loadings of an alicycle group additive are usually below 30 weight sections preferably below 50 weight sections to the resin 100 weight section. In this case, when the loadings of an alicycle group additive surpass 50 weight sections, there is an inclination for the thermal resistance as a resist to fall.

[0065]

Moreover, the surfactant in which the operation which improves spreading nature, development nature, etc. is shown can be blended with the radiation-sensitive resin constituent of this invention.

As a surface active agent, for example The polyoxyethylene lauryl ether, Polyoxyethylene stearylether, the polyoxyethylene oleyl ether, Polyoxyethylene n-octyl phenyl ether, the polyoxyethylene n-nonylphenyl ether, By the following trade name besides the Nonion system surfactants, such as a polyethylene-glycol JIRAU rate and polyethylene-glycol distearate KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) and poly flow No.75 -- said -- No.95 (product made from Kyoeisha Chemistry) -- EFUTOPPU EF301, said EF303, said EF352 (product made from TOKEMU Products), the megger facsimile F171 -- said -- F173 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) -- Fluorad FC430, said FC431 (Sumitomo 3M make), the Asahi guard AG710 and Sir chlorofluocarbon S-382 -- said -- SC-101 -- said -- SC-102 -- said -- SC-103 -- said -- SC-104 -- said -- SC-105 -- said -- SC-106 (Asahi Glass Co., Ltd. make) etc. can be mentioned.

These surfactants are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them.

The loadings of a surfactant are usually below 2 weight sections to the resin 100 weight section.

[0066]

Moreover, the sensitizer which shows the operation which improves sensibility etc. can be blended with the radiation-sensitive resin constituent of this invention. As a desirable sensitizer, carbazoles, benzophenones,



roses bengal, anthracene, phenols, etc. can be mentioned, for example. These sensitizers are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. The loadings of a sensitizer are below 50 weight sections preferably per resin 100 weight section.

Furthermore, as additives other than the above, an antihalation agent, an adhesion assistant, a preservation stabilizing agent, a defoaming agent, etc. can be mentioned.

[0067]

The radiation-sensitive resin constituent of this invention is prepared as a constituent solution by filtering with the filter of about 0.2 micrometers of apertures, after usually dissolving in a solvent so that total-solids concentration may usually become 5 - 25 % of the weight preferably three to 50% of the weight on the occasion of the use.

As a solvent used for preparation of a constituent solution For example, 2-hexanone, 2-heptanone, 2-octanone, cyclopentanone, A cyclohexanone, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoethyl ether acetate, 2-hydroxy methyl propionate, 2-hydroxy ethyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, diethylene-glycol wood ether, Diethylene-glycol diethylether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monomethyl ether, The propylene glycol monoethyl ether, n-butyl acetate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, N-methyl pyrrolidone, the diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, gamma-butyrolactone, etc. can be mentioned. These solvents are independent, or although two or more sorts can be mixed and used, 2-heptanone, a cyclohexanone, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, 2-hydroxy ethyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, propylene glycol monomethyl ether, gamma-butyrolactone, etc. are desirable among an example.

[0068]

Especially the radiation-sensitive resin constituent of this invention is useful as a chemistry magnification mold resist. In a chemistry magnification mold resist, according to an operation of the acid generated from the acid generator by exposure, the acid dissociation nature machine in resin dissociates, and a carboxyl group is produced, consequently the solubility over the alkali developer of the exposure section of a resist becomes high, and this exposure section is dissolved by the alkali developer, it is removed, and the resist pattern of a positive type is obtained.

In case a resist pattern is formed from the radiation-sensitive resin constituent of this invention, after forming a resist coat and heat-treating beforehand by the case by applying a constituent solution on substrates, such as a silicon wafer and a wafer covered with aluminum, with proper spreading means, such as rotation spreading, flow casting spreading, roll coating, and a spray coating cloth, (henceforth "PB"), it exposes on this resist coat so that a predetermined resist pattern may be formed. Although X-rays, such as charged-particle lines, such as far ultraviolet rays, such as ultraviolet rays, a KrF excimer laser (wavelength of 248nm), an ArF excimer laser (wavelength of 193nm), F2 excimer laser (wavelength of 157nm), and EUVs (extreme ultraviolet rays, wavelength of 13nm, etc.), and an electron ray, and a synchrotron radiation line, etc. can be used as a radiation used in that case, for example, choosing them suitably, far ultraviolet rays and an electron ray are [ among these ] desirable. Moreover, exposure conditions, such as light exposure, are suitably selected according to the combination presentation of a radiation-sensitive resin constituent, the class of each additive, etc.

[0069]

In this invention, in order to be stabilized and to form a highly precise detailed pattern, heat-treating after exposure (henceforth "PEB") is desirable. By this PEB, the dissociative reaction of the acid dissociation nature organic radical in resin advances smoothly. Although the heating conditions of PEB change with the combination presentation of a radiation-sensitive resin constituent, they are usually 50-170 degrees C preferably 30-200 degrees C.

[0070]

In order to pull out the potentia of a radiation-sensitive resin constituent in this invention to the maximum extent, For example, in order to prevent the effect of the basic impurity which can also form the antireflection film of an organic system or an inorganic system on the substrate used, and is contained in an environmental ambient atmosphere as indicated by JP,6-12452,B etc., For example, a protective coat can also be prepared on a resist coat, or these techniques can also be used together as indicated by JP,5-188598,A etc.

Subsequently, a predetermined resist pattern is formed by developing the exposed resist coat.

As a developer used for development, the alkaline water solution which dissolved tetramethylammonium

hydroxide, for example is desirable. The concentration of an alkaline water solution is usually 10 or less % of the weight. In this case, if the concentration of an alkaline water solution surpasses 10 % of the weight, a non-exposed area is [ a possibility of dissolving in a developer ] and is not desirable, either. Moreover, optimum dose addition of the surfactant etc. can also be carried out at the developer which consists of an alkaline water solution. In addition, after developing negatives with the developer which consists of an alkaline water solution, generally it washes with water and dries.

[Example]

[0071]

Hereafter, an example is given and this invention is explained concretely. Here, the section is weight criteria unless it mentions specially.

Each measurement and evaluation in an example and the example of a comparison were performed by the following approach.

(1) Mw, Mn, and conversion rate to a polymer :

It measured using the GPC column (two G2000HXL(s), one G3000HXL, and one G4000HXL) by TOSOH CORP. with the gel permeation chromatography (GPC) which makes mono dispersion polystyrene a criterion on analysis conditions with a flow rate tetrahydrofuran [ a part for /and the elution solvent tetrahydrofuran of 1.0ml ], and a column temperature of 40 degrees C. The conversion rate to a polymer was computed by the surface ratio of each peak.

(2) Sensibility :

When exposing in the ArF light source, the silicone wafer (ARC29) in which ARC29 (product made from Brewer Science) film of 78nm of thickness was formed on the wafer front face is used. The NIKON ArF excimer laser aligner (numerical aperture 0.55) was used for the resist coat of 340nm of thickness which formed by performing PB on the conditions which apply a class product solution with a spin coat on a substrate, and show it in Table 4 on a hot plate, and it exposed through the mask pattern. Then, after performing PEB on the conditions shown in Table 4, with 2.38% of the weight of the tetramethylammonium hydroxide water solution, at 25 degrees C, negatives were developed for 60 seconds, and it rinsed, it dried, and the resist pattern of a positive type was formed. At this time, light exposure which forms Rhine - and - tooth-space pattern (1L1S) with a line breadth of 160nm in the line breadth of 1 to 1 was made into the optimal light exposure, and this optimal light exposure was made into sensibility.

(3) Side-attachment-wall roughness (LER) observation :

In observation of 160nm1L/1S pattern resolved with the optimal light exposure, when observing from the pattern upper part by Hitachi length measurement SEM:S9220, line breadth was observed on the point of arbitration and the measurement dispersion was expressed by three sigmas.

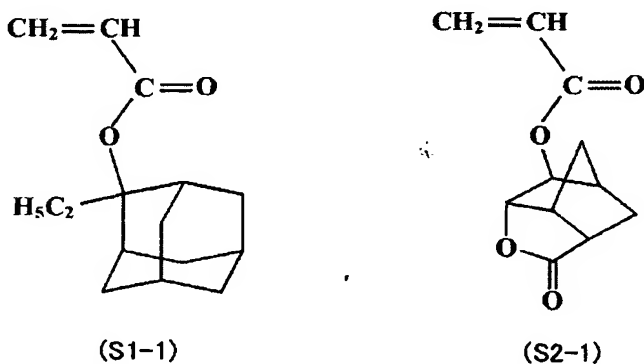
(4) Molecular weight lot-to-lot difference :

In each synthetic example, acid dissociation nature machine content resin was compounded 5 times on the same conditions, and Mw of the resin obtained, respectively was measured. It asked for the standard deviation of a measurement size 5, and considered as the molecular weight lot-to-lot difference.

[0072]

The synthetic example 1

[Formula 26]



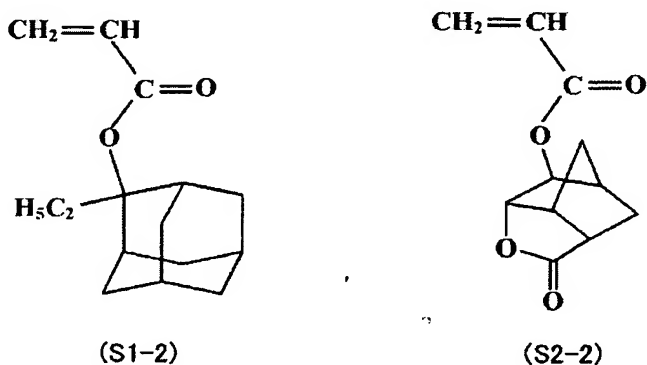


42.87g (S1-1) (40-mol %) of compounds and 57.13g (S2-1) (60-mol %) of compounds are dissolved in toluene 200g, and the nitrogen purge of the 1000ml three necked flask which supplied 100g toluene, 2-BUROMO propionic-acid 2-hydroxyethyl 2.71g, chloro indenyl bis(triphenyl phosphine) ruthenium 10.63g, and pentamethyl diethylenetriamine 2.38g is carried out for 30 minutes. It heated at 110 degrees C after the nitrogen purge, stirring a reaction vessel, and the above-mentioned monomer solution prepared in advance was dropped over 3 hours using the tap funnel. Dropping initiation was made into polymerization start time, and the polymerization reaction was carried out for 48 hours. After polymerization termination, by carrying out water cooling, it cools at 30 degrees C or less, and a polymerization solution is thrown into a 2000g methanol, and carries out the depositing white powder a \*\* exception. After the 400g methanol washed twice the white powder carried out the \*\* exception on the slurry, it carried out the \*\* exception, and dried at 50 degrees C for 17 hours, and the resin of white powder was obtained (78g, 78% of yield). This resin was Mw=6600 and Mw/Mn=1.37 and the content of the repeat unit expressed with a compound (S1-1) and a compound (S2-1) and each repeat unit was the copolymer of 39.1:60.9 (mol %). Let this resin be resin (A-1).

[0073]

The synthetic example 2

[Formula 27]

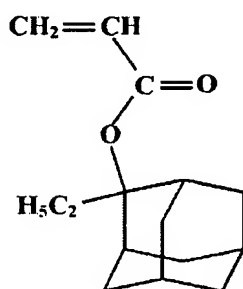


42.87g (S1-2) (40-mol %) of compounds and 57.13g (S2-2) (60-mol %) of compounds are dissolved in toluene 200g, and the nitrogen purge of the 1000ml three necked flask which supplied 100g toluene and 2.86g of 2-methoxy thiocarbonyl sulfanyl-ethyl propionate ester is carried out for 30 minutes. It heated at 110 degrees C after the nitrogen purge, stirring a reaction vessel, and the above-mentioned monomer solution prepared in advance was dropped over 3 hours using the tap funnel. Dropping initiation was made into polymerization start time, and the polymerization reaction was carried out for 48 hours. After polymerization termination, by carrying out water cooling, it cools at 30 degrees C or less, and a polymerization solution is thrown into a 2000g methanol, and carries out the depositing white powder a \*\* exception. After the 400g methanol washed twice the white powder carried out the \*\* exception on the slurry, it carried out the \*\* exception, and dried at 50 degrees C for 17 hours, and the resin of white powder was obtained (75g, 75% of yield). This resin was Mw=7000 and Mw/Mn=1.28 and the content of the repeat unit expressed with a compound (S1-2) and a compound (S2-2) and each repeat unit was the copolymer of 39.1:60.9 (mol %). Let this resin be resin (A-2).

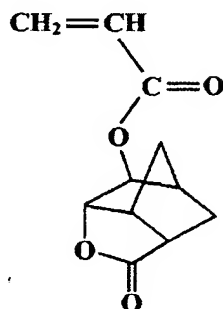
[0074]

The synthetic example 3

[Formula 28]



(S1-3)



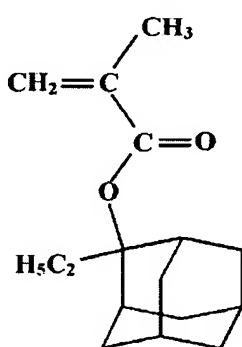
(S2-3)

42.87g (S1-3) (40-mol %) of compounds and 57.13g (S2-3) (60-mol %) of compounds are dissolved in toluene 200g, and it is 100g toluene and 2. -(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-piperidine-1-yloxy)- The nitrogen purge of the 1000ml three necked flask which supplied propionic-acid methyl ester 3.34g is carried out for 30 minutes. It heated at 110 degrees C after the nitrogen purge, stirring a reaction vessel, and the above-mentioned monomer solution prepared in advance was dropped over 3 hours using the tap funnel. Dropping initiation was made into polymerization start time, and the polymerization reaction was carried out for 48 hours. After polymerization termination, by carrying out water cooling, it cools at 30 degrees C or less, and a polymerization solution is thrown into a 2000g methanol, and carries out the depositing white powder a \*\* exception. After the 400g methanol washed twice the white powder carried out the \*\* exception on the slurry, it carried out the \*\* exception, and dried at 50 degrees C for 17 hours, and the resin of white powder was obtained (80g, 80% of yield). This resin was Mw=7800 and Mw/Mn=1.45 and the content of the repeat unit expressed with a compound (S1-3) and a compound (S2-3) and each repeat unit was the copolymer of 39.1:60.9 (mol %). Let this resin be resin (A-3).

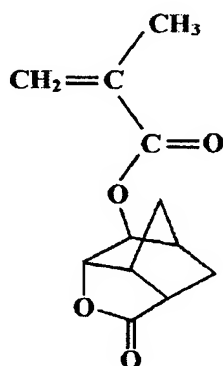
[0075]

The synthetic example 4

[Formula 29]



(S1-4)



(S2-4)

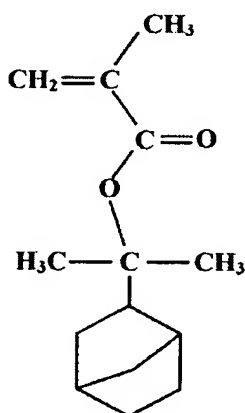
42.69g (S1-4) (40-mol %) of compounds and 57.31g (S2-4) (60-mol %) of compounds are dissolved in toluene 200g, and the nitrogen purge of the 1000ml three necked flask which supplied 100g toluene, 2-BUROMO propionic-acid 2-hydroxyethyl 2.55g, chloro indenyl bis(triphenyl phosphine) ruthenium 9.99g, and pentamethyl diethylenetriamine 2.24g is carried out for 30 minutes. It heated at 110 degrees C after the nitrogen purge, stirring a reaction vessel, and the above-mentioned monomer solution prepared in advance was dropped over 3 hours using the tap funnel. Dropping initiation was made into polymerization start time, and the polymerization reaction was carried out for 48 hours. After polymerization termination, by carrying out water cooling, it cools at 30 degrees C or less, and a polymerization solution is thrown into a 2000g

methanol, and carries out the depositing white powder a \*\* exception. After the 400g methanol washed twice the white powder carried out the \*\* exception on the slurry, it carried out the \*\* exception, and dried at 50 degrees C for 17 hours, and the resin of white powder was obtained (78g, 78% of yield). This resin was Mw=7400 and Mw/Mn=1.40 and the content of the repeat unit expressed with a compound (S1-4) and a compound (S2-4) and each repeat unit was the copolymer of 38.5:61.5 (mol %). Let this resin be resin (A-4).

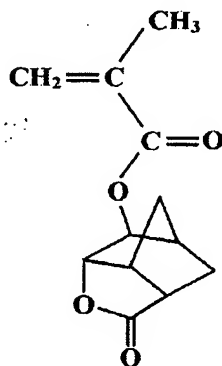
[0076]

The synthetic example 5

[Formula 30]



(S1-5)



(S2-5)

40.01g (S1-5) (40-mol %) of compounds and 59.99g (S2-5) (60-mol %) of compounds are dissolved in toluene 200g, and the nitrogen purge of the 1000ml three necked flask which supplied 100g toluene, 2-BUOMO propionic-acid 2-hydroxyethyl 2.67g, chloro indenyl bis(triphenyl phosphine) ruthenium 10.46g, and pentamethyl diethylenetriamine 2.34g is carried out for 30 minutes. It heated at 110 degrees C after the nitrogen purge, stirring a reaction vessel, and the above-mentioned monomer solution prepared in advance was dropped over 3 hours using the tap funnel. Dropping initiation was made into polymerization start time, and the polymerization reaction was carried out for 48 hours. After polymerization termination, by carrying out water cooling, it cools at 30 degrees C or less, and a polymerization solution is thrown into a 2000g methanol, and carries out the depositing white powder a \*\* exception. After the 400g methanol washed twice the white powder carried out the \*\* exception on the slurry, it carried out the \*\* exception, and dried at 50 degrees C for 17 hours, and the resin of white powder was obtained (76g, 76% of yield). This resin was Mw=7600 and Mw/Mn=1.41 and the content of the repeat unit expressed with a compound (S1-5) and a compound (S2-5) and each repeat unit was the copolymer of 39.1:60.9 (mol %). Let this resin be resin (A-5).

[0077]

The synthetic example 6

[Formula 31]

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-220009

(P2004-220009A)

(43) 公開日 平成16年8月5日(2004.8.5)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

G03F 7/039

C08F 220/18

G03F 7/033

H01L 21/027

F I

G03F 7/039 601

C08F 220/18

G03F 7/033

H01L 21/30 502R

テーマコード (参考)

2H025

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 53 頁)

(21) 出願番号 特願2003-426162 (P2003-426162)  
 (22) 出願日 平成15年12月24日 (2003.12.24)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-383840 (P2002-383840)  
 (32) 優先日 平成14年12月28日 (2002.12.28)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004178  
 J S R株式会社  
 東京都中央区築地五丁目6番10号  
 (74) 代理人 100100251  
 弁理士 和氣 操  
 (72) 発明者 西村 功  
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S  
 R株式会社内  
 (72) 発明者 藤原 考一  
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S  
 R株式会社内  
 (72) 発明者 小林 英一  
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S  
 R株式会社内

最終頁に続く

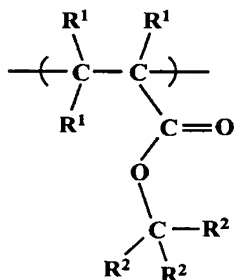
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

## (57) 【要約】

【課題】 放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、特に、レジスト溶剤への溶解性に優れ、現像後のパターン側壁のラフネスを低減する感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物であって、上記酸解離性基含有樹脂は、下記式(1)で表される繰り返し単位を含み、重量平均分子量と数平均分子量との比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が1.5よりも小さい。

【化1】



(1)

10

20

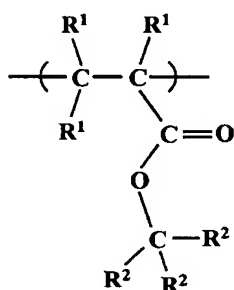
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物であって、

前記酸解離性基含有樹脂は、下記式（１）で表される繰り返し単位を含み、重量平均分子量と数平均分子量との比（重量平均分子量／数平均分子量）が１．５よりも小さいことを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## 【化 1】



(1)

10

（式（１）において、 $\text{R}^1$ は互いに独立に水素、メチル基、トリフロロメチル基あるいはヒドロキシメチル基を表し、 $\text{R}^2$ は相互に独立に炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、かつ $\text{R}^2$ の少なくとも１つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか２つの $\text{R}^2$ が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数４～２０の２価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの $\text{R}^2$ が炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を表す。）

20

## 【請求項 2】

前記酸解離性基含有樹脂がリビングラジカル重合開始剤を用いて得られる重合体であることを特徴とする請求項１記載の感放射線性樹脂組成物。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【０００１】

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関し、特にＫｒＦエキシマレーザーあるいはＡｒＦエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のＸ線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用できる感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【０００２】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近ではＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）、Ｆ<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長１５７ｎｍ）等を用いた２００ｎｍ程度以下のレベルでの微細加工が可能なりソグラフィ技術が必要とされている。このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射により酸を発生する成分である酸発生剤とによる化学増幅効果を利用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が数多く提案されている。

40

例えば、感放射線性樹脂組成物として、２－アルキル－２－アダマンチル基、または１－アダマンチル－１－アルキルアダマンチル基で保護されたアルカリ可溶性を有し、それ自身ではアルカリに不溶または難溶であるが、酸の作用でアルカリに易溶となる樹脂と特

50

定のスルホニウム塩系酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物（特許文献1参照）。特定の基板密着性脂環式エステルと特定の脂環式骨格を有する酸脱離性のエステルに、第3成分として上記2成分の中間の極性を持つ特定の脂環式エステルを加えて3元共重合させたフォトレジスト用高分子化合物（特許文献2参照）、同じく脂環式骨格を有する特定構造の3種の単量体ユニットを特定の割合で含む樹脂（特許文献3参照）等が知られている。

【特許文献1】特開2002-156750号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開2002-145955号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】特開2002-201232号公報（特許請求の範囲）

【0003】

しかしながら、半導体分野において、従来より高い集積度が求められるようになると、レジストである感放射線性樹脂組成物はより優れた解像度が必要とされるようになってきた。さらに微細なパターンニングにおいて、製造上のロットバラツキに与える原料の繰り返し精度が求められている。また、同時により微細化が進むにつれて、現像時に発生する微少な欠陥がデバイス設計において致命的な欠陥になる事例が数多く見られてきた。このような事態に対処させるために、レジストとしての解像度および露光量依存性などのプロセスマージンを向上させる開発は当然進めているが、現像時に発生する微少な欠陥が構成成分である樹脂に起因すると考え、そのレジスト溶剤への溶解性を高めることも急務となってきた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、特定の分子量分布を有する（メタ）アクリル系重合体、およびこの重合体を用いることにより、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、特に、レジスト溶剤への溶解性に優れ、現像後のパターン側壁のラフネスを低減するとともに、製造安定性を高めることを可能にする感放射線性樹脂組成物の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物であって、

上記酸解離性基含有樹脂は、下記式（1）で表される繰り返し単位を含み、重量平均分子量（以下 $M_w$ と略称する）と数平均分子量（以下 $M_n$ と略称する）との比（ $M_w/M_n$ ）が1.5よりも小さいことを特徴とする。

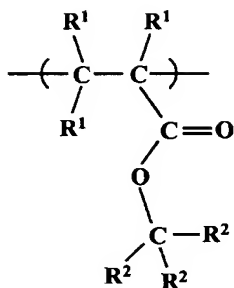
本発明において、 $M_w$ および $M_n$ は、それぞれゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によるポリスチレン換算平均分子量をいう。

10

20

30

## 【化 2】



(1)

10

式(1)において、 $\text{R}^1$ は互いに独立に水素、メチル基、トリフロロメチル基あるいはヒドロキシメチル基を表し、 $\text{R}^2$ は相互に独立に炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、かつ $\text{R}^2$ の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つの $\text{R}^2$ が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの $\text{R}^2$ が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を表す。

20

## 【0006】

また、上記酸解離性基含有樹脂がリビングラジカル重合開始剤を用いて得られる重合体であることを特徴とする。

また、上記酸解離性基含有樹脂は、該樹脂を構成する各繰り返し単位がランダムに重合された重合体であることを特徴とする。

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明は、リビングラジカル重合開始剤を用いることにより、 $M_w/M_n$ の値を1.5よりも小さくすることができ、これにより、酸解離性基含有樹脂の分子量分布の変動を小さくできた。また、酸解離性基含有樹脂がランダム重合体であることにより、溶剤に対する溶解性が向上する。

30

その結果、本発明の感放射線性樹脂組成物は、活性放射線、特に、ArFエキシマレーザー(波長193nm)に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状も良好であるレジストとしての基本的性能を有しているだけでなく、第一に、レジスト溶剤への溶解性が極めて高く、第二に、現像後のパターン側壁のラフネスを低減することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

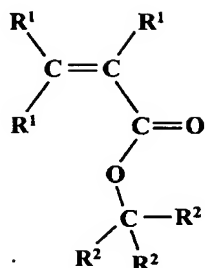
リソグラフィ技術における微少な欠陥が生じる原因について研究したところ、基板製造上のロットバラツキに与える酸解離性基含有樹脂の分子量分布の変動寄与の大きいことが分かった。すなわち分子量分布を小さくする必要があることが分かった。また、レジストである感放射線性樹脂組成物を構成する樹脂成分のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセートなどの溶媒に対する溶解性に原因があることが分かった。本発明はこのような知見に基づくものである。

40

## 【0009】

式(1)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(1-1)で表される(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

## 【化 3】



(1-1)

10

上記式 (1-1) 中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、それぞれ式 (1) における  $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  と同一である。

## 【0010】

$\text{R}^2$  における、炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、または少なくとも 1 つが脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか 2 つの  $\text{R}^2$  が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数 4 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体としては、例えばビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン、テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカン、アダマンタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これら脂環族環からなる基を例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の 1 種以上あるいは 1 個以上で置換した基等が挙げられる。

20

## 【0011】

また、 $\text{R}^2$  の 1 価または 2 価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシ基；カルボキシ基；オキソ基（即ち、=O 基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数 1 ~ 4 のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノメチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数 2 ~ 5 のシアノアルキル基等の置換基を 1 種以上あるいは 1 個以上有する基が挙げられる。これらの置換基のうち、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

30

## 【0012】

また、 $\text{R}^2$  の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基が好ましい。

40

式 (1) 中の  $-\text{C}(\text{R}^2)_3$  を形成する官能基側鎖として好ましいものを挙げると、1-メチル-1-シクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチルチルアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-*n*-プロピルアダマンタン-2-イル基、2-*n*-プロピル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-イソプロピルアダマンタン-2-イル基、2-イソプロピル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル

50



基、2-エチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-イル基、8-メチルトリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>〕デカ-8-イル基、8-エチルトリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>〕デカ-8-イル基、4-メチル-テトラシクロ〔6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>〕ドデカ-4-イル基、4-エチル-テトラシクロ〔6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>〕ドデカ-4-イル基、1-(ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-イル)-1-メチルエチル基、1-(トリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>〕デカ-8-イル)-1-メチルエチル基、1-(テトラシクロ〔6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>〕ドデカ-4-イル)-1-メチルエチル基、1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル基、1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル基、1, 1-ジシクロヘキシルエチル基、1, 1-ジ(ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-イル)エチル基、1, 1-ジ(トリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>〕デカ-8-イル)エチル基、1, 1-ジ(テトラシクロ〔6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>〕ドデカ-4-イル)エチル基、1, 1-ジ(アダマンタン-1-イル)エチル基等が挙げられる。

10

## 【0013】

また、式(1-1)で表される繰り返し単位を与える単量体の中で、好適な例を以下に挙げる。

(メタ)アクリル酸1-メチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ)アクリル酸1-エチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸1-エチル-1-シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-メチル3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチル3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-n-プロピル-アダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-n-プロピル3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-イソプロピルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-イソプロピル3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-メチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸8-メチルトリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>〕デカ-8-イルエステル、(メタ)アクリル酸8-エチルトリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>〕デカ-8-イルエステル、(メタ)アクリル酸4-メチルテトラシクロ〔6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>〕ドデカ-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸4-エチルテトラシクロ〔6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>〕ドデカ-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸1-(ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-イル)-1-メチルエステル、(メタ)アクリル酸1-(トリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>〕デカ-8-イル)-1-メチルエステル、(メタ)アクリル酸1-(テトラシクロ〔6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>〕ドデカ-4-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ)アクリル酸1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ)アクリル酸1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ)アクリル酸1, 1-ジシクロヘキシルエチルエステル、(メタ)アクリル酸1, 1-ジ(ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-イル)エチルエステル、(メタ)アクリル酸1, 1-ジ(トリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>〕デカ-8-イル)エチルエステル、(メタ)アクリル酸1, 1-ジ(テトラシクロ〔6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>〕ドデカ-4-イル)エチルエステル、(メタ)アクリル酸1, 1-ジ(アダマンタン-1-イル)エチルエステルが挙げられる。

20

30

40

## 【0014】

上記式(1-1)で表される繰り返し単位を与える単量体の中で、特に好適な単量体としては、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ)アクリル酸1-エチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸1-エチル-1-シクロヘキシルエステル、

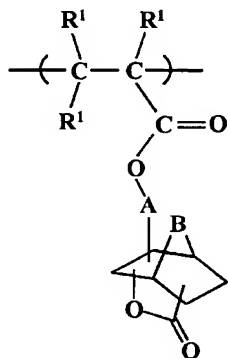
50

(メタ) アクリル酸 2-メチルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸 2-エチルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸 2-n-プロピルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸 2-イソプロピルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸 1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステルが挙げられる。これらは単独でも混合しても使用できる。

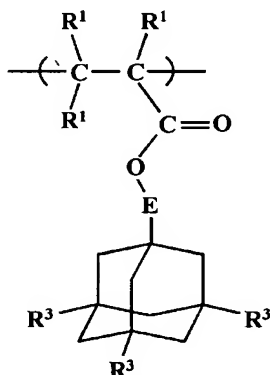
#### 【0015】

本発明に係る  $M_w/M_n$  が 1.5 よりも小さい酸解離性基含有樹脂は、式 (1) で表される繰り返し単位とともに、下記式 (2) ~ 式 (7) で表される繰り返し単位の少なくとも 1 つ以上から選ばれた繰り返し単位を含むことが好ましい。

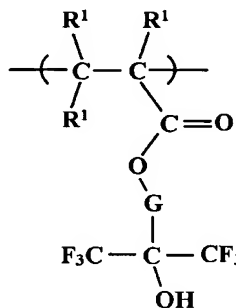
#### 【化 4】



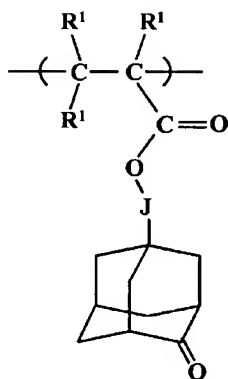
(2)



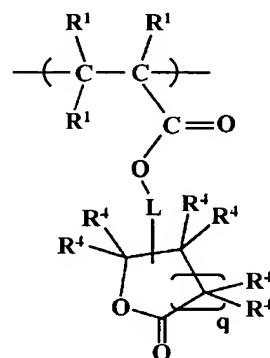
(3)



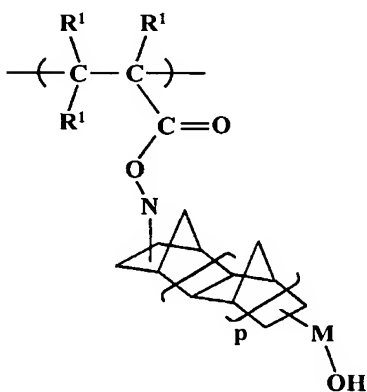
(4)



(5)



(6)



(7)

上記式 (2) ~ (7) において、 $R^1$  は式 (1) における  $R^1$  と同一である。

式 (2) において、A は単結合もしくは炭素数 1 ~ 6 の置換基を有していてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、モノまたはジアルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表し、B は単結合もしくは炭素数 1 ~ 3 の置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキルオキシ基、酸素原子を表す。

式 (3) において、E は単結合もしくは炭素数 1 ~ 3 の 2 価のアルキル基を表し、 $R^3$  は相互に独立に水酸基、シアノ基、カルボキシル基、 $-COOR^5$ 、または  $-Y-R^6$  を表し、 $R^5$  は水素原子あるいは炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数 3 ~ 20 の脂環式のアルキル基、Y は相互に独立に単結合もしくは炭素数 1 ~ 3 の 2 価のアルキレン基を表し、 $R^6$  は相互に独立に水素原子、水酸基、シアノ基、または  $-COOR^7$  基を表す。ただし、少なくとも 1 つの  $R^3$  が水素原子ではない。E および Y としては、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が挙げられる。

また、 $-COOR^7$  基における  $R^7$  としては、水素原子あるいは炭素数 1 ~ 4 の直鎖状も

10

20

30

40

50

しくは分岐状のアルキル基、または炭素数 3～20 の脂環式のアルキル基を表す。炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基を例示できる。炭素数 3～20 の脂環式のアルキル基としては、 $-C_nH_{2n-1}$  (*n* は 3～20 の整数) で表されるシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が、また、多環型脂環式アルキル基、例えばビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル基、テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカニル基、アダマンチル基等、または、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の 1 種以上あるいは 1 個以上でシクロアルキル基または多環型脂環式アルキル基の一部を置換した基等が挙げられる。

10

式(4)において、G は単結合、炭素数 1～6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基または炭素数 4～20 の 2 価脂環式炭化水素基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表す。炭素数 1～6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

式(5)において、J は単結合、炭素数 1～20 の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表す。

式(6)において、L は単結合、炭素数 1～20 の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表し、 $R^4$  は水素原子、炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、炭素数 3～20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成したものを表す。*q* は 1 または 2 である。

20

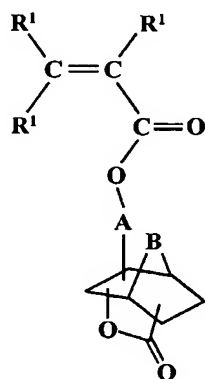
式(7)において、N、M はそれぞれ独立して単結合、炭素数 1～20 の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表す。直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。*p* は 0 または 1 である。

【0016】

式(2)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(2-1)で表される化合物が挙げられる。

30

【化5】



(2-1)

40

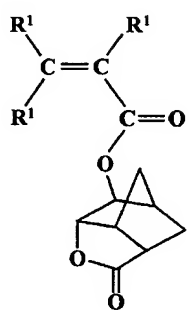
式(2-1)における  $R^1$  は水素原子あるいはメチル基を表し、A および B は、式(2)における A および B と同一である。なお、A における炭素数 1～6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基を例示できる。

50

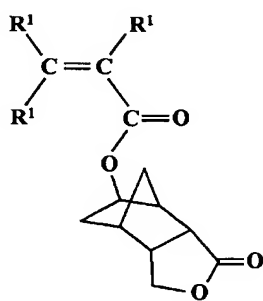
【 0 0 1 7 】

式 ( 2 - 1 ) で表される単量体の中で好ましい単量体としては、下記式 ( 2 - 1 - 1 ) ~ ( 2 - 1 - 7 ) で表される単量体が挙げられる。

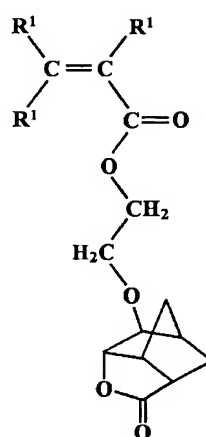
【 化 6 】



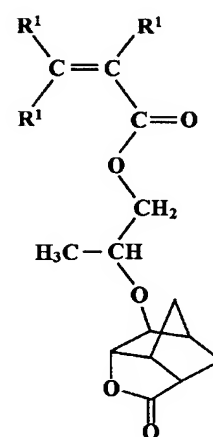
(2-1-1)



(2-1-2)



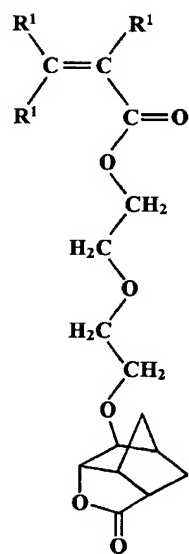
(2-1-3)



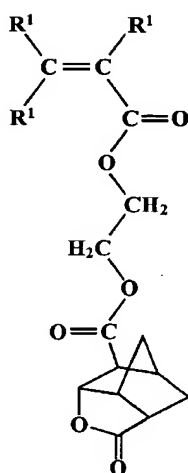
(2-1-4)

10

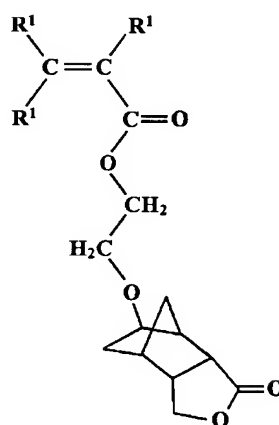
【 化 7 】



(2-1-5)



(2-1-6)



(2-1-7)

20

30

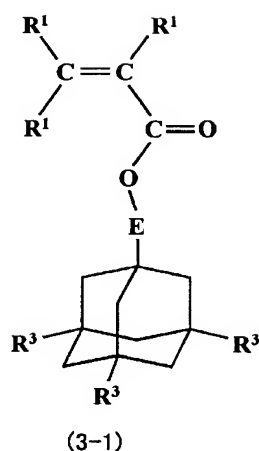
ここで  $R^1$  は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基のいずれかであり、またノルボルナンの橋頭にあたる 7 位が、上記メチレン基に代わり酸素原子になったものも好ましい単量体として挙げられる。

【 0 0 1 8 】

式 ( 3 ) で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式 ( 3 - 1 ) で表される化合物が挙げられる。

40

【化 8】



10

式 (3-1) において、R<sup>1</sup> は水素原子あるいはメチル基を表し、E および R<sup>3</sup> は式 (3) における E および R<sup>3</sup> と同一である。

【0019】

式 (3-1) で表される単量体の中で好ましい単量体を以下に挙げる。

20

(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシアダマンタンエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3, 5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-シアノアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-カルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3, 5-ジヒドロキシメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-シアノ-5-ヒドロキシメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシメチル-5-カルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシメチル-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-シアノアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3, 5-ジシアノアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-シアノ-5-カルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-シアノ-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-カルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3, 5-ジカルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-カルボキシル-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸 3, 5-ジメトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、

30

40

【0020】

(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3, 5-ジヒドロキシ-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-シアノ-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-カルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシメチル-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3, 5-ジヒドロキ

50

10

## 20

## 30

7-ジメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-メトキシカルボニル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル等が挙げられる。

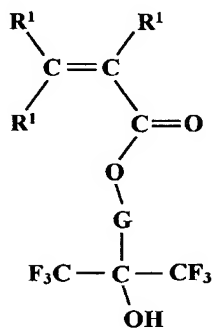
【0023】

式(3-1)で表される単量体の中で、特に好適な単量体としては、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、等が挙げられる。

【0024】

式(4)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(4-1)で表される化合物が挙げられる。

【化9】

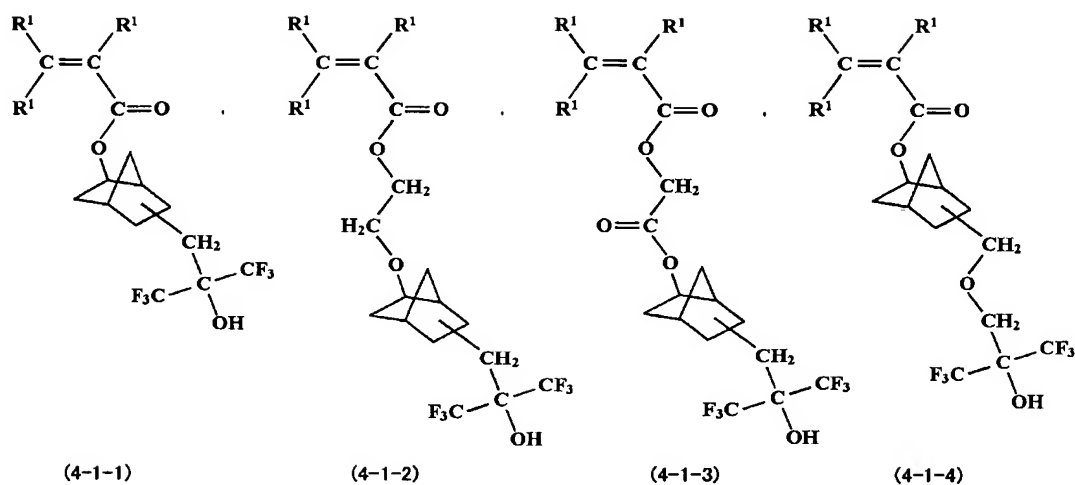


(4-1)

式(4-1)において、 $\text{R}^1$ は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基を表し、Gは式(4)におけるGと同一である。

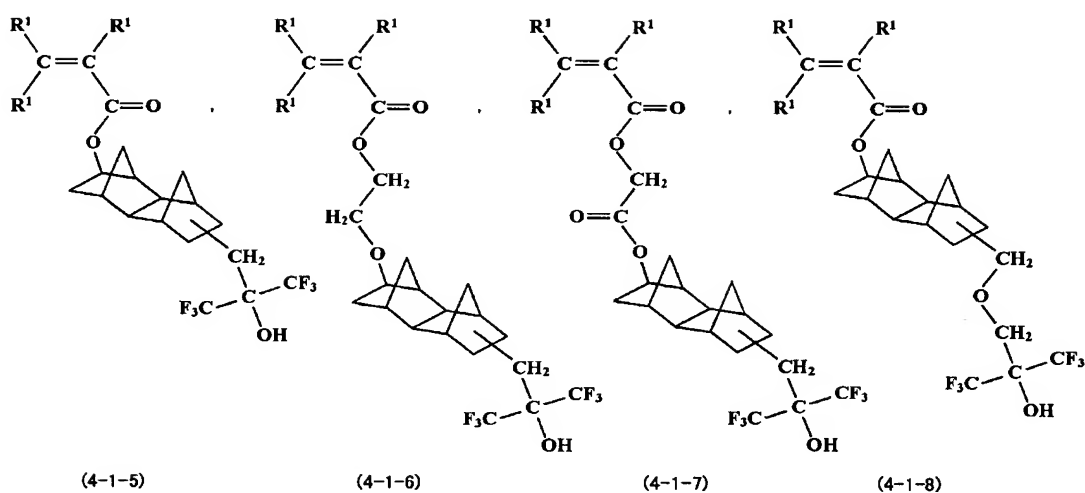
式(4-1)で表される単量体の中で、特に好適な単量体としては、下記式(4-1-1)～式(4-1-8)で表される単量体が挙げられる。

## 【化 1 0】



10

## 【化 1 1】



20

30

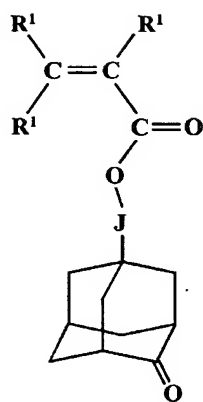
上式において、 $\text{R}^1$ は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基のいずれかであり、またノルボルナンの橋頭にあたる7位が、上記メチレン基に代わり酸素原子になったものも好ましい単量体として挙げられる。

## 【0025】

式(5)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(5-1)で表される化合物が挙げられる。



## 【化 1 2】

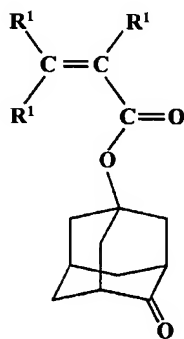


(5-1)

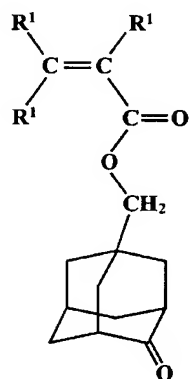
式 (5-1) において、 $R^1$  は水素原子あるいはメチル基を表し、 $J$  は式 (5) における  $J$  と同一である。

式 (5-1) で表される単量体の中で、特に好適な単量体としては、下記式 (5-1-1) ~ 式 (5-1-4) で表される単量体が挙げられる。

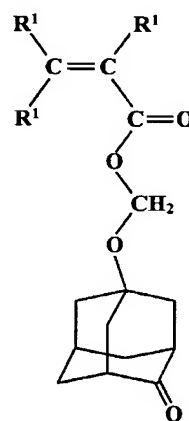
## 【化 1 3】



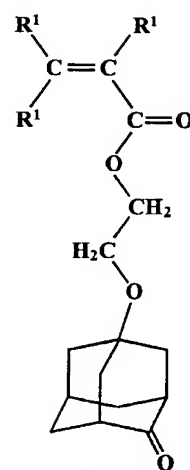
(5-1-1)



(5-1-2)



(5-1-3)



(5-1-4)

上式において、 $R^1$  は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基のいずれかである。

## 【0026】

式 (6) で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式 (6-1) で表される化合物が挙げられる。

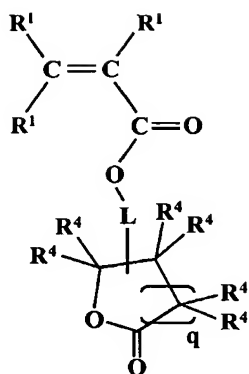
10

20

30

40

## 【化 1 4】

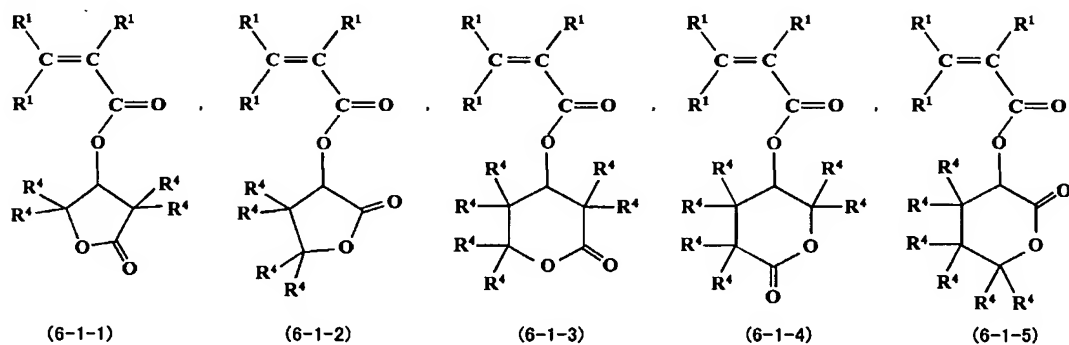


(6-1)

式 (6-1) において、 $R^1$  は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基を表し、 $q$ 、 $L$  および  $R^4$  は式 (6) における  $q$ 、 $L$  および  $R^4$  と同一である。

式 (6-1) で表される単量体の中で、特に好適な単量体としては、下記式 (6-1-1) ~ 式 (6-1-15) で表される単量体が挙げられる。

## 【化 1 5】



(6-1-1)

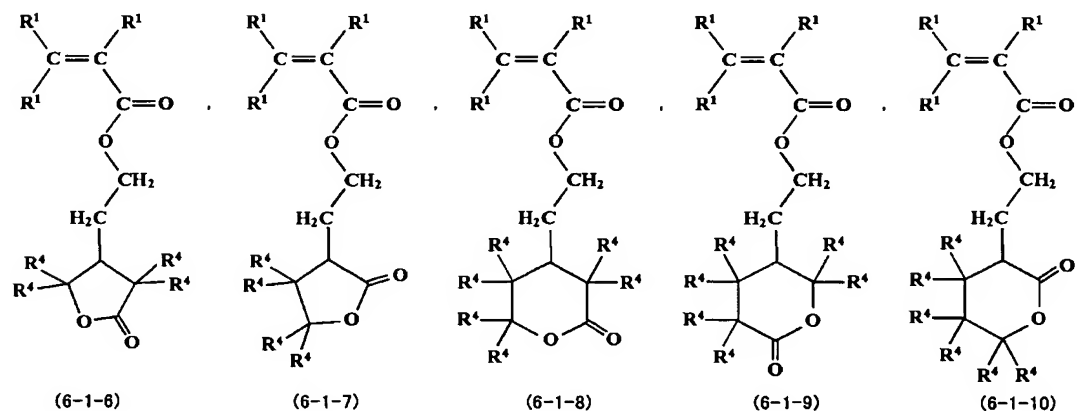
(6-1-2)

(6-1-3)

(6-1-4)

(6-1-5)

## 【化 1 6】



(6-1-6)

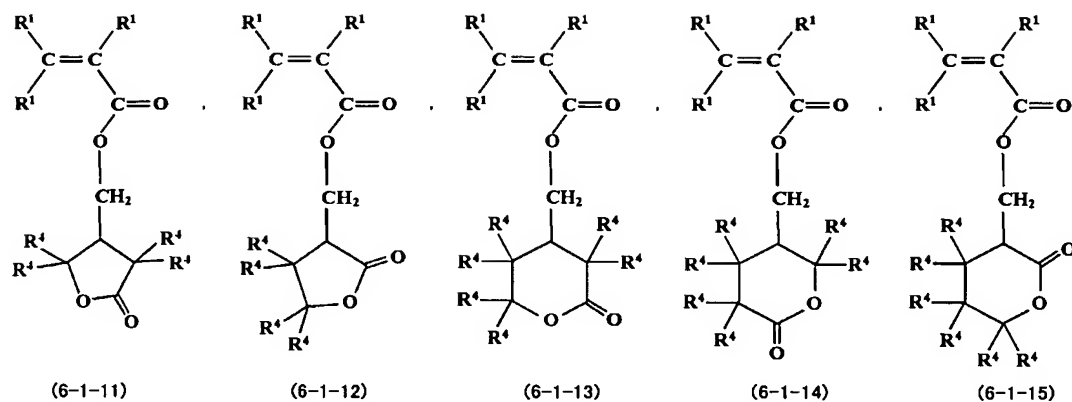
(6-1-7)

(6-1-8)

(6-1-9)

(6-1-10)

## 【化 1 7】



10

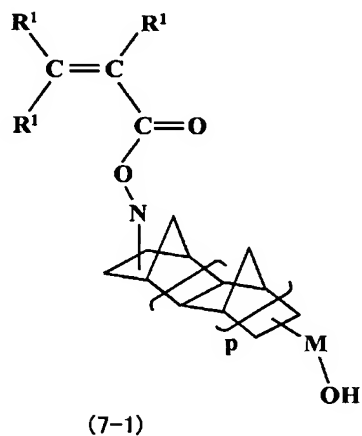
上式において、 $R^4$ の好ましい具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

## 【0027】

式(7)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(7-1)で表される化合物が挙げられる。

20

## 【化 1 8】



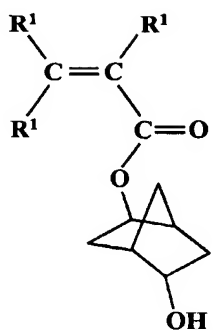
30

式(7-1)において、 $R^1$ は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基を表し、N、Mおよびpは式(7)におけるN、Mおよびpと同一である。

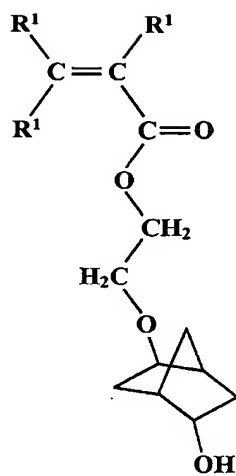
式(7-1)で表される単量体の中で、特に好適な単量体としては、下記式(7-1-1)～式(7-1-9)で表される単量体が挙げられる。

40

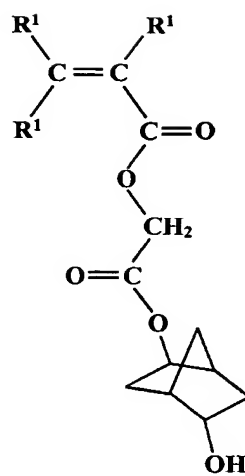
【化 1 9】



(7-1-1)

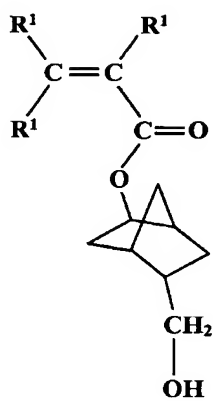


(7-1-2)

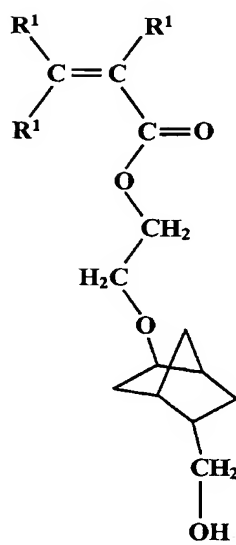


(7-1-3)

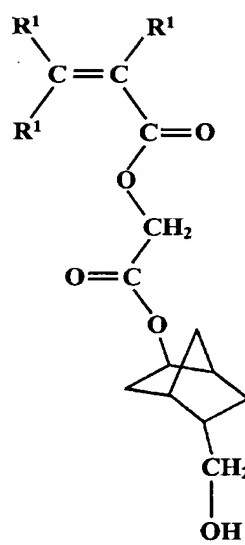
【化 2 0】



(7-1-4)



(7-1-5)



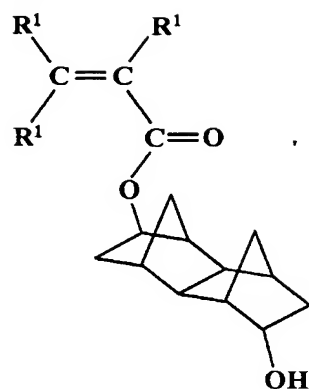
(7-1-6)

10

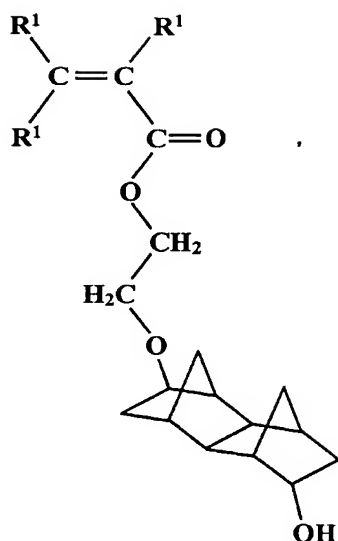
20

30

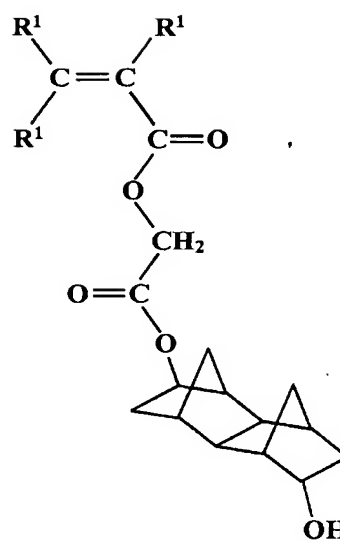
【化 2 1】



(7-1-7)



(7-1-8)



(7-1-9)

## 【0028】

本発明に係る  $M_w/M_n$  が 1.5 よりも小さい酸解離性基含有樹脂は、式 (1) ~ 式 (7) で表される繰り返し単位以外に更に他の繰り返し単位を含むことができる。

他の繰り返し単位を与える単量体としては、例えば (メタ) アクリル酸ヒドロキシメチルエステル、1-(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシメチルエステル、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸-5(6)-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-9(10)-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-イル、(メタ) アクリル酸カルボキシシメチルエステル、(メタ) アクリル酸-2-カルボキシエチルエステル、(メタ) アクリル酸-3-カルボキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸-5(6)-カルボキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-9(10)-カルボキシテトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸シアノメチルエステル、1-(メタ) アクリル酸-2-シアノエチルエステル、(メタ) アクリル酸-3-シアノアダマンタン-1-イル、(メタ) アクリル酸-5(6)-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-9(10)-シアノテトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸メチルエステル、(メタ) アクリル酸エチルエステル、(メタ) アクリル酸アダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-7,7-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプター-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカ-8-イルエステル；

## 【0029】

(メタ) アクリル酸-7-オキソ-6-オキサ-ビシクロ[3.2.1]オクタ-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサ-ビシクロ[3.2.1]オクタ-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2-オキシテトラヒドロピラン-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸-4-メチル-2-オキシテトラヒドロピラン-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸-5-オキシテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2,2-ジメチル-5-オキシテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ) アクリル酸-4,4-ジメチル-5-オキシテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2-オキシテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ) アクリル酸-4,4-ジメチル-2-オキシテトラヒ

ドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5, 5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸-3, 3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル、

#### 【0030】

N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等；メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

#### 【0031】

本発明に係る $M_w/M_n$ が1.5よりも小さい酸解離性基含有樹脂は、式(1)で表される繰返し単位とともに、式(2)ないし式(7)で表される繰返し単位の少なくとも1つの繰返し単位で構成することが好ましい。

繰返し単位(1)の共重合体中での割合は、全繰返し単位に対して、15~70モル%、好ましくは15~25モル%である。15モル%未満では、レジストとしての解像性が劣化する傾向であり、70モル%をこえるとレジストとしての現像性が低下する傾向にある。

繰返し単位(2)を共重合体中に有する場合における、繰返し単位(2)の割合は、全繰返し単位に対して、5~70モル%、好ましくは5~60モル%；

繰返し単位(3)を共重合体中に有する場合における、繰返し単位(3)の割合は、全繰返し単位に対して、5~70モル%、好ましくは5~50モル%；

繰返し単位(4)を共重合体中に有する場合における、繰返し単位(4)の割合は、全繰返し単位に対して、5~70モル%、好ましくは5~50モル%；

繰返し単位(5)を共重合体中に有する場合における、繰返し単位(5)の割合は、全繰返し単位に対して、5~70モル%、好ましくは5~50モル%；

繰返し単位(6)を共重合体中に有する場合における、繰返し単位(6)の割合は、全繰返し単位に対して、5~70モル%、好ましくは5~50モル%；

繰返し単位(7)を共重合体中に有する場合における、繰返し単位(7)の割合は、全繰返し単位に対して、5~70モル%、好ましくは5~50モル%である。

繰返し単位(2)の含有率が70モル%をこえると解像度の劣化およびレジスト溶媒への溶解性が低下する傾向にある。繰返し単位(3)の含有率が70モル%をこえると現像性が低下する傾向にある。繰返し単位(4)の含有率が70モル%をこえるとドライエッチング耐性が低下する傾向にある。繰返し単位(5)の含有率が70モル%をこえると解像度が低下する傾向にある。繰返し単位(6)の含有率が70モル%をこえると現像性が低下する傾向にある。繰返し単位(7)の含有率が70モル%をこえると現像性が低下する傾向にある。

#### 【0032】

酸解離性基含有樹脂は、リビングラジカル重合開始剤を用いるリビングラジカル重合により $M_w/M_n$ の値を容易に1.5よりも小さくすることができる。

本発明に用いるリビングラジカル重合としては、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合を意味する。リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続ける重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。リビングラジカル重合は近年様々な研究グループで積極的に研究がなされている。その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポリフィリン錯体(J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7943)やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの(Macromolecules, 1994, 27, 7228

10

20

30

40

50

）、有機ハロゲン化物などを開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合（特開2002-145972、特開2002-80523、特開2001-261733、特開2000-264914）、R C S Sを成長末端に有するもの（W O 9 8 0 1 4 7 8 A 1、W O 9 8 5 8 9 7 4 A 1、W O 9 9 3 5 1 7 7 A 1、W O 9 9 3 1 1 4 4、U S 6 3 8 0 3 3 5 B 1）などが挙げられる。

#### 【0033】

以下、本発明に好適なリビングラジカル重合系について説明する。

酸解離性基含有樹脂を製造するためのリビングラジカル重合のうちで、まず、熱ラジカル発生剤とニトロキシド化合物を開始剤に用いる例において、リビングラジカル重合開始剤のニトロキシド化合物におけるラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル（ $=N-O\cdot$ ）をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。

具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル（TEMPO）、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジー-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル（galvinoxyl）フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いることもできる。

#### 【0034】

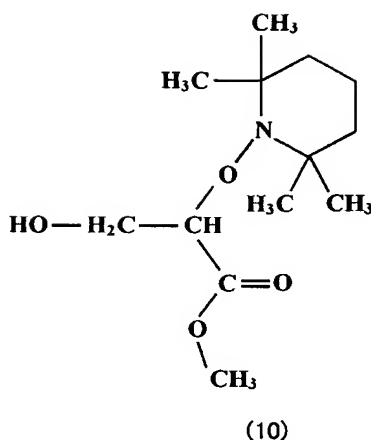
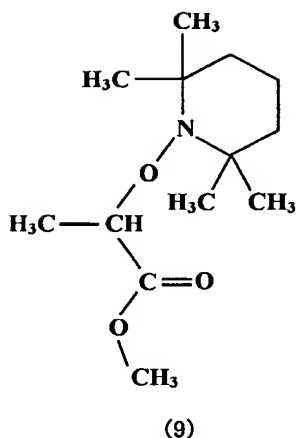
上記ラジカルキャッピング剤は熱ラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤と熱ラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性単量体の重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、熱ラジカル発生剤0.1～10モルが適当である。

熱ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドやアゾ化合物が好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類；ジクミルパーオキシド、ジー-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類；*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。アゾ化合物としては、2,2'-アゾビスイソプロチロニトリル、2,2'-アゾビス-（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビス-（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル）、アゾビスイソ酪酸ジメチル等が挙げられ、特にアゾビスイソ酪酸ジメチルが好ましい。

#### 【0035】

また、マクロモレキュールズ（Macromolecules）、1995年、28巻、2993頁で報告されているように、熱ラジカル発生剤とラジカルキャッピング剤を用いる例の代わりに、式（9）および式（10）に示すアルコキシアミン化合物類を開始剤として用いることができる。

【化 2 2】



10

アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが式(10)に示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると、末端に官能基を有する重合体を得られる。

上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられる単量体、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

20

【0036】

リビングラジカル重合開始剤として、遷移金属錯体と有機ハロゲン化合物、およびルイス酸またはアミンからなる重合開始剤を用いることができる。

遷移金属錯体を構成する中心金属としては、鉄、銅、ニッケル、ロジウム、ルテニウム、レニウム等の周期律表第7～11族元素(日本化学会編「化学便覧基礎編I改訂第4版」(1993年)記載の周期律表による)が好ましく挙げられる。中でもルテニウムや銅が好ましい。

ルテニウムを中心金属とする遷移金属錯体の具体例としては、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリブチルホスフィン)ルテニウム、ジクロロ(シクロオクタジエン)ルテニウム、ジクロロベンゼンルテニウム、ジクロロp-シメンルテニウム、ジクロロ(ノルボルナジエン)ルテニウム、シス-ジクロロビス(2,2'-ビピリジン)ルテニウム、ジクロロトリス(1,10-フェナントリン)ルテニウム、カルボニルクロロヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロシクロペンタジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等が挙げられ、特にジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム又はクロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムが好ましく挙げられる。

30

40

【0037】

有機ハロゲン化合物は、重合開始剤として機能する。このような有機ハロゲン化合物としては、α-ハロゲノカルボニル化合物またはα-ハロゲノカルボン酸エステルを使用でき、中でもα-ハロゲノカルボン酸エステルが好ましく、その具体例として2-ブロモ-2-メチルプロパン酸エチル、2-ブロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル、2-クロロ-2,4,4-トリメチルグルタル酸ジメチル等を挙げることができる。

【0038】

ルイス酸またはアミンは、活性化剤として機能する。このようなルイス酸としては、例えばアルミニウムトリイソプロポキシドやアルミニウムトリ(t-ブトキシド)等のアルミニウムトリアルコキシド;ビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノキシ)メチルアルミニ

50



ウム、ビス（２，４，６－トリート－ブチルフェノキシ）メチルアルミニウム等のビス（置換アリールオキシ）アルキルアルミニウム；トリス（２，６－ジフェニルフェノキシ）アルミニウムなどのトリス（置換アリールオキシ）アルミニウム；チタンテトライソプロポキシド等のチタンテトラアルコキシド等を挙げることができ、好ましくはアルミニウムトリアルコキシドであり、特に好ましくはアルミニウムトリイソプロポキシドである。

アミンとしては、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン等の脂肪族第１級アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン等の脂肪族第２級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族第３級アミン等の脂肪族アミン；N，N，N'，N'－テトラメチルエチレンジアミン、N，N，N'，N''，N''－ペンタメチルジエチレントリアミン、1，1，4，7，10，10－ヘキサメチルトリエチレントトラアミン等の脂肪族ポリアミン；アニリン、トルイジンなどの芳香族第１級アミン、ジフェニルアミンなどの芳香族第２級アミン、トリフェニルアミンなどの芳香族第３級アミン等の芳香族アミンなどを挙げることができる。中でも、脂肪族アミンが好ましく、特にブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミンなどが好ましい。

#### 【００３９】

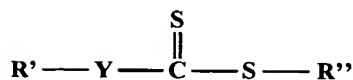
遷移金属錯体と有機ハロゲン化合物、およびルイス酸またはアミンからなる重合開始剤系における各成分の含有割合については、必ずしも限定されるものではないが、有機ハロゲン化合物に対する遷移金属錯体の割合が低すぎると重合が遅くなる傾向があり、逆に、高すぎると得られる重合体の分子量分布が広がる傾向があるので、遷移金属錯体：有機ハロゲン化合物のモル比は０．０５：１～１：１の範囲であることが好ましい。また、遷移金属錯体に対するルイス酸またはアミンの割合が低すぎると重合が遅くなり、逆に、高すぎると得られる重合体の分子量分布が広がる傾向があるので、有機ハロゲン化合物：ルイス酸またはアミンのモル比は１：１～１：１０の範囲内であることが好ましい。

上記リビングラジカル重合開始剤系は、通常、使用直前に遷移金属錯体、有機ハロゲン化合物の重合開始剤、およびルイス酸またはアミンの活性化剤を常法により混合することにより調製することができる。また、遷移金属錯体、重合開始剤および活性化剤をそれぞれ別々に保管しておき、重合反応系中にそれぞれ別々に添加し、重合反応系中で混合してリビングラジカル重合開始剤系として機能するようにしてもよい。

#### 【００４０】

他のリビングラジカル重合開始剤としては式（８）に表す化合物が挙げられる。

#### 【化２３】



(8)

式（８）中、R'はエステル基やエーテル基、アミノ基、アミド基などを含んでいてもよい炭素数１～１５のアルキル基またはアリール基を表し、Yは単結合、酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を表し、R''はエステル基やエーテル基、アミノ基などを含んでいてもよい炭素数１～１５のアルキル基またはアリール基を表す。

R'として、Yが単結合の場合に特に好ましいものの具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ジノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシシクロヘキシル基などが挙げられる。

Yが酸素原子の場合に特に好ましいものの具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ジノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシシ

10

20

30

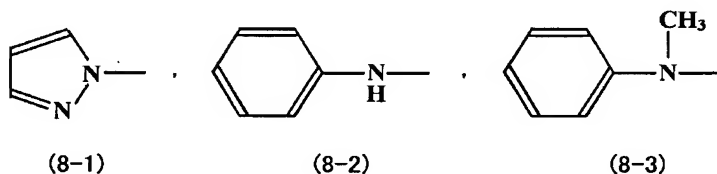
40

50

クロヘキシル基などが挙げられる。

Yが窒素原子の場合、上記式(8)中のR'-Y-は(R')(R')N-となるが、そのときのR'の特に好ましいものの具体例として、独立してメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ジノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシシクロヘキシル基、ピペリジニル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アセトアミド基などが挙げられる。また、R'が環を形成していてもよく、その場合、式(8-1)～式(8-3)で表される基が挙げられる。

【化24】

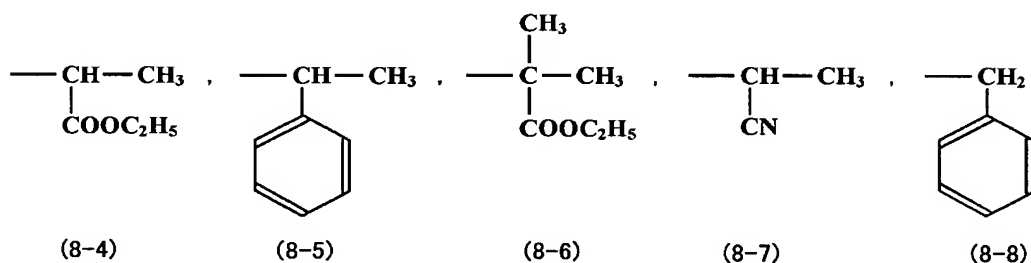


【0041】

Yが硫黄原子の場合に特に好ましいものの具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ジノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシシクロヘキシル基などが挙げられる。

また、R''の特に好ましいものの具体例として、式(8-4)～式(8-8)で表される基が挙げられる。

【化25】



【0042】

上記重合開始剤は、熱や光ラジカル発生剤と併用して使用することができる。熱ラジカル発生剤の具体例としては、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シアノ-2-ブタン)、ジメチル2, 2'-アゾビスジメチルイソブチラート、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(t-ブチルアゾ)-2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(1, 1)-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-ヒドロキシエチル]-プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミン)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-[1, 1]-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-[1, 1]-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド)ジヒドラー、2, 2'-アゾビス(2, 2, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、t-ブチルペルオキシセタート、t-ブチルペルオキシベンゾアート、t-ブチルペ

ルオキシオクトアート、*t*-ブチルペルオキシネオデカノアート、*t*-ブチルペルオキシイソブチラート、*t*-アミルペルオキシピバラート、*t*-ブチルペルオキシピバラート、ジイソプロピルペルオキシジカルボナート、ジシクロヘキシルペルオキシジカルボナート、ジクミルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ジ-*t*-次亜硝酸ブチル、次亜硝酸ジクミルなどが挙げられる。

#### 【0043】

リビングラジカル重合に使用される溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、シクロヘプタン等のシクロアルカン類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の飽和カルボン酸エステル類； $\gamma$ -ブチロラクトン等のアルキルラクトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；2-ブタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン等のアルキルケトン類；シクロヘキサノン等のシクロアルキルケトン類；2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン系極性溶媒、または無溶剤を挙げることができる。

これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、上記重合における反応温度は、通常、40～150℃、好ましくは50～130℃であり、反応時間は、通常、1～96時間、好ましくは1～48時間である。

#### 【0044】

本発明に係る酸解離性基含有樹脂は、該樹脂を構成する各繰返し単位がブロック的にならないで、ランダムに重合された重合体であることが好ましい。

各繰返し単位を構成する単量体をランダムに重合する手段としては、上記式(1)ないし(7)で表される繰返し単位を生成する単量体を一括して、または混合したものを滴下して重合することにより得られる。

得られた酸解離性基含有樹脂は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が既定値以下、例えばHPLCで0.1重量%等であることが好ましく、それによりレジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができるだけでなく、液中異物や感度等の経時変化のないレジストが得られる。

#### 【0045】

リビングラジカル重合法で得られる酸解離性基含有樹脂は、開始剤由来の残基を分子鎖末端に有する場合がある。この残基を有していてもよいが、さらにこの残基を過剰なラジカル重合開始剤を利用して除去することができる。末端処理はリビングラジカル重合反応終了後、その重合反応終了物に対して行なうか、またはいったん生成した重合体を精製した後で重合体末端処理を行なうことができる。

使用できるラジカル重合開始剤は、分子鎖末端基処理の条件でラジカルが発生できるものであれば使用できる。ラジカル発生条件としては、熱、光、ガンマ線または電子ビームなどのような高エネルギー放射線が挙げられる。

ラジカル重合開始剤の具体例としてはパーオキシドやアゾ化合物などの開始剤が挙げられる。特に限定しないが、具体的なラジカル重合開始剤としては、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、*t*-ブチルパーベンゾエート、ベンゾイルパーオキシド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート(MAIB)、ベンゾインエーテル、ベンゾフェノン等が挙げられる。

熱ラジカル重合開始剤が用いられる場合は、樹脂末端基処理反応の温度が約20～200℃、好ましくは40～150℃、さらに好ましくは50～100℃である。反応の雰囲気は、窒素やアルゴンなどの不活性雰囲気、または大気雰囲気である。反応の圧力は常圧

10

20

30

40

50

または加圧することができる。ラジカル重合開始剤の量は、ラジカル重合開始剤が発生するラジカル量として、末端処理される重合体に存在する残基の総モル数の1～800%モル、好ましくは50～400%モル、より好ましくは100～300%モル、さらにより好ましくは200～300%モルになるように導入できる。

末端処理の反応時間は0.5～72時間、好ましくは1～24時間、より好ましくは2～12時間である。重合体末端からチオグループなどの残基の除去は少なくとも50%、好ましくは少なくとも75%、より好ましくは85%、さらにより好ましくは95%である。末端処理された重合体は末端に新しいラジカル種、例えば末端処理反応で使用されたラジカル開始剤から由来するラジカル開始剤の断片に置換される。得られた重合体は末端に新しいグループがあり、用途に応じて使用できる。

なお、重合体末端処理は国際公開公報W002/090397に記載の方法によっても重合開始剤由来の残基を除去できる。

#### 【0046】

本発明に係る酸解離性基含有樹脂の精製法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。金属等の不純物を除去する方法としては、ゼータ電位フィルターを用いて樹脂溶液中の金属を吸着させる方法や、硫酸やスルホン酸等の酸性水溶液で樹脂溶液を洗浄することで金属をキレート状態にして除去する方法等が挙げられる。また、残留単量体やオリゴマー成分を規定値以下に除去する方法としては、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法やろ別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法がある。また、これらの方法を組み合わせることもできる。

上記再沈澱法に用いられる貧溶媒としては、精製する樹脂の物性等に左右され一概には例示することはできない。適宜、貧溶媒は選定されるものである。

#### 【0047】

酸解離性基含有樹脂のMwはゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算重量平均分子量であり、その値は、通常、1,000～300,000、好ましくは2,000～200,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。この場合、樹脂のMwが1,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方300,000をこえると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。

また、樹脂のMwとMnとの比（Mw/Mn）は、1～1.5未満、好ましくは1～1.3である。

本発明において、酸解離性基含有樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0048】

上記酸解離性基含有樹脂に、放射線の照射により酸を発生する成分である感放射線性酸発生剤を組み合わせることにより感放射線性樹脂組成物が得られる。

感放射線性酸発生剤として好ましいものとしては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムN,N-ビス(ノナフルオローn-ブタンスルホニル)イミデート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、

#### 【0049】

4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオローn-ブタンスルホ

10

20

30

40

50

ネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタン  
スルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.  
2.1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-  
シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、4-シクロ  
ヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムN, N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスル  
ホニル)イミデート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムカンファース  
ルホネート、

【0050】

4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4  
-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、  
4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネ  
ート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト  
-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-t-ブチルフェ  
ニルジフェニルスルホニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、4-t-ブチルフェニルジフェ  
ニルスルホニウムN, N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、4-  
t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、

【0051】

トリ(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ  
(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリ  
(4-t-ブチルフェニル)スルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリ  
(4-t-ブチルフェニル)スルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イ  
ル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリ(4-t-ブチルフェ  
ニル)スルホニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、トリ(4-t-ブチルフェ  
ニル)スルホニウムN, N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、トリ(4-t-ブ  
チルフェニル)スルホニウムカンファースルホネート、

【0052】

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノ  
ナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オク  
タンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イ  
ル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-  
(3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
ドデカニル)-1, 1-ジフルオロ  
エタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムN, N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタン  
スルホニル)イミデート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、

【0053】

ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス  
(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス  
(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビ  
ス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イ  
ル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェ  
ニル)ヨードニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
ドデカニル)-1, 1-ジフルオロ  
エタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウ  
ムN, N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、ビス(4-t-ブ  
チルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート、

【0054】

1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフル  
オロメタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロ  
チオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタ

10

20

30

40

50

レンー１－イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー $n$ －オクタンスルホネート、１－(４－ $n$ －ブトキシナフタレンー１－イル) テトラヒドロチオフェニウム２－ビシクロ[２．２．１]ヘプトー２－イルー１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート、１－(４－ $n$ －ブトキシナフタレンー１－イル) テトラヒドロチオフェニウム２－(３－テトラシクロ[４．４．０．１<sup>２・５</sup>．１<sup>７・１０</sup>]ドデカニル)－１，１－ジフルオロエタンスルホネート、１－(４－ $n$ －ブトキシナフタレンー１－イル) テトラヒドロチオフェニウム $N$ ， $N$ －ビス(ノナフルオロー $n$ －ブタンスルホニル)イミデート、１－(４－ $n$ －ブトキシナフタレンー１－イル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、

#### 【００５５】

１－(３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、１－(３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ －ブタンスルホネート、１－(３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー $n$ －オクタンスルホネート、１－(３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム２－ビシクロ[２．２．１]ヘプトー２－イルー１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート、１－(３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム２－(３－テトラシクロ[４．４．０．１<sup>２・５</sup>．１<sup>７・１０</sup>]ドデカニル)－１，１－ジフルオロエタンスルホネート、１－(３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム $N$ ， $N$ －ビス(ノナフルオロー $n$ －ブタンスルホニル)イミデート、１－(３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、

#### 【００５６】

$N$ －(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、 $N$ －(ノナフルオロー $n$ －ブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、 $N$ －(パーフルオロー $n$ －オクタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、 $N$ －(２－ビシクロ[２．２．１]ヘプトー２－イルー１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、 $N$ －(２－(３－テトラシクロ[４．４．０．１<sup>２・５</sup>．１<sup>７・１０</sup>]ドデカニル)－１，１－ジフルオロエタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、 $N$ －(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、

#### 【００５７】

$N$ －(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビシクロ[２．２．１]ヘプトー５－エンー２，３－ジカルボキシイミド、 $N$ －(ノナフルオロー $n$ －ブタンスルホニルオキシ)ビシクロ[２．２．１]ヘプトー５－エンー２，３－ジカルボキシイミド、 $N$ －(パーフルオロー $n$ －オクタンスルホニルオキシ)ビシクロ[２．２．１]ヘプトー５－エンー２，３－ジカルボキシイミド、 $N$ －(２－ビシクロ[２．２．１]ヘプトー２－イルー１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)ビシクロ[２．２．１]ヘプトー５－エンー２，３－ジカルボキシイミド、 $N$ －(２－(３－テトラシクロ[４．４．０．１<sup>２・５</sup>．１<sup>７・１０</sup>]ドデカニル)－１，１－ジフルオロエタンスルホニルオキシ)ビシクロ[２．２．１]ヘプトー５－エンー２，３－ジカルボキシイミド、 $N$ －(カンファースルホニルオキシ)ビシクロ[２．２．１]ヘプトー５－エンー２，３－ジカルボキシイミド、等が挙げられる。

#### 【００５８】

本発明において、感放射線性酸発生剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

感放射線性酸発生剤の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、酸解離性基含有樹脂１００重量部に対して、通常、０．１～２０重量部、好ましくは０．１～７重量部である。この場合、感放射線性酸発生剤の使用量が０．１重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方２０重量部をこえると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

10

20

30

40

50

## 【0059】

本発明の感放射線性樹脂組成物には、露光により酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。

このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、「3級アミン化合物」、「アミド基含有化合物」、「4級アンモニウムヒドロキシド化合物」、「含窒素複素環化合物」等を挙げることができる。

## 【0060】

「3級アミン化合物」としては、例えば、トリエチルアミン、トリーn-プロピルアミン、トリーn-ブチルアミン、トリーn-ペンチルアミン、トリーn-ヘキシルアミン、トリーn-ヘプチルアミン、トリーn-オクチルアミン、トリーn-ノニルアミン、トリーn-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ（シクロ）アルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、2,6-ジメチルアニリン、2,6-ジイソプロピルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類；トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミン類；N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、1,3-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼンテトラメチレンジアミン、2,2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2-（3-アミノフェニル）-2-（4-アミノフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（3-ヒドロキシフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1,4-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン、1,3-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、ビス（2-ジエチルアミノエチル）エーテル等を挙げることができる。

## 【0061】

「アミド基含有化合物」としては、例えば、N-tert-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-tert-ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-tert-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-tert-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ-tert-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,8-ジアミノオクタン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,9-ジアミノノナン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,10-ジアミノデカン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,12-ジアミノドデカン、1-（tert-ブトキシカルボニル）-2-ピロリジンメタノール、tert-ブチル（テトラヒドロ-2-オキサ-3-フラニル）カルバメート、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N-tert-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN

10

20

30

40

50

ー t-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物等を挙げることができる。

【0062】

「4級アンモニウムヒドロキシド化合物」としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。

「含窒素複素環化合物」としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノー1, 2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2]オクタン等を挙げることができる。

【0063】

これらの含窒素有機化合物のうち、3級アミン化合物、アミド基含有化合物、含窒素複素環化合物等が好ましく、またアミド基含有化合物の中ではN- t-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物が好ましく、含窒素複素環化合物の中ではイミダゾール類が好ましい。

酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸拡散制御剤の配合量は、樹脂100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部をこえると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0064】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す、酸解離性有機基を含有する／しない添加剤を配合することができる。

このような添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸 t-ブチル、1-アダマンタンカルボン酸 t-ブトキシカルボニルメチル、1-アダマンタンカルボン酸  $\alpha$ -ブチロラクトンエステル、1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ- t-ブチル、1-アダマンタン酢酸 t-ブチル、1-アダマンタン酢酸 t-ブトキシカルボニルメチル、1, 3-アダマンタンジ酢酸ジ- t-ブチル、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(アダマンチルカルボニルオキシ)ヘキサン、デオキシコール酸 t-ブチル、デオキシコール酸 t-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸 2-エトキシエチル、デオキシコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸 3-オキシシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル、リトコール酸 t-ブチル、リトコール酸 t-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸 2-エトキシエチル、リトコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸 3-オキシシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジ n-ブチル、アジピン酸ジ t-ブチル等を挙げることができる。

これらの脂環族添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

脂環族添加剤の配合量は、樹脂100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、脂環族添加剤の配合量が50重量部をこえると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。



## 【0065】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。

界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、K P 3 4 1（信越化学工業（株）製）、ポリフロノ<sup>o</sup>. 7 5, 同 N o. 9 5（共栄社化学（株）製）、エフトップ E F 3 0 1, 同 E F 3 0 3, 同 E F 3 5 2（トーケムプロダクツ（株）製）、メガファックス F 1 7 1, 同 F 1 7 3（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラード F C 4 3 0, 同 F C 4 3 1（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード A G 7 1 0, サーフロソ S - 3 8 2, 同 S C - 1 0 1, 同 S C - 1 0 2, 同 S C - 1 0 3, 同 S C - 1 0 4, 同 S C - 1 0 5, 同 S C - 1 0 6（旭硝子（株）製）等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、樹脂100重量部に対して、通常、2重量部以下である。

## 【0066】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、感度等を改良する作用を示す増感剤を配合することができる。好ましい増感剤としては、例えば、カルバゾール類、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類、フェノール類等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、樹脂100重量部当たり、好ましくは50重量部以下である。

さらに、上記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

## 【0067】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、3～50重量%、好ましくは5～25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸n-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、γ-ブチロラクトン等を挙げることができる。

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、例中、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、γ-ブチロラクトン等が好ましい。

## 【0068】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤から発生した酸の作用によって、樹脂中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、

10

20

30

40

50

ポジ型のレジストパターンが得られる。

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スプレー塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理（以下、「PB」という。）を行なったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、例えば、紫外線、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（極紫外線、波長13nm等）等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線等を適宜選択して使用することができるが、これらのうち遠紫外線、電子線が好ましい。また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

10

#### 【0069】

本発明においては、高精度の微細パターンを安定して形成するために、露光後に加熱処理（以下、「PEB」という。）を行なうことが好ましい。このPEBにより、樹脂中の酸解離性有機基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～170℃である。

#### 【0070】

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等の開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等の開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

20

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

現像に使用される現像液としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%をこえると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

30

#### 【実施例】

#### 【0071】

以下、実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

実施例および比較例における各測定・評価は、下記の方法で行なった。

(1) Mw、Mnおよび重合体への変換率：

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。重合体への変換率は各ピークの面積比により算出した。

40

(2) 感度：

ArF光源にて露光を行なう場合、ウエハー表面に膜厚78nmのARC29（Brewer Science社製）膜を形成したシリコンウエハー（ARC29）を用い、各組成物溶液を、基板上にスピンコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表4に示す条件でPBを行なって形成した膜厚340nmのレジスト被膜に、ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置（開口数0.55）を用い、マスクパターンを介して露光した。そ

50

の後、表 4 に示す条件で P E B を行なったのち、2.38 重量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃ で 60 秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅 160 nm のライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) を 1 対 1 の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

(3) 側壁ラフネス (L E R) 観測：

最適露光量にて解像した 160 nm 1 L / 1 S パターンの観測において、日立製測長 S E M : S 9 2 2 0 にてパターン上部から観察する際、線幅を任意のポイントで観測し、その測定ばらつきを 3 シグマで表現した。

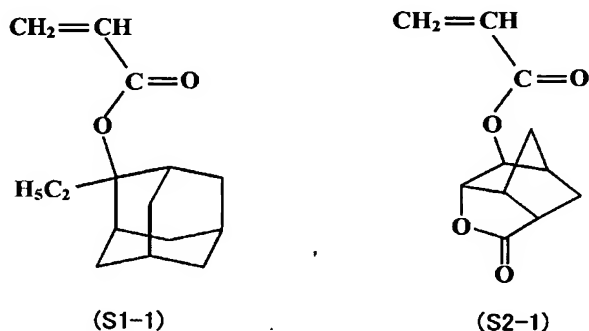
(4) 分子量ロット間差：

各合成例において、同一の条件で酸解離性基含有樹脂を 5 回合成し、それぞれ得られた樹脂の M<sub>w</sub> を測定した。測定数 5 の標準偏差を求め、分子量ロット間差とした。

【0072】

合成例 1

【化 2 6】

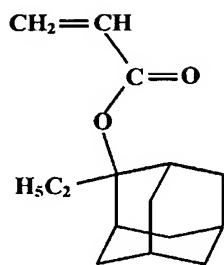


化合物 (S1-1) 42.87 g (40 モル%)、化合物 (S2-1) 57.13 g (60 モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-プロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.71 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 10.63 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.38 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (78 g、収率 78%)。この樹脂は M<sub>w</sub> = 6600、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.37 であり、化合物 (S1-1)、化合物 (S2-1) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 39.1 : 60.9 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-1) とする。

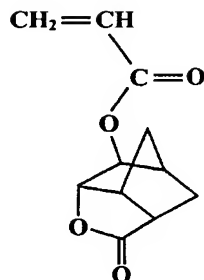
【0073】

合成例 2

## 【化 2 7】



(S1-2)



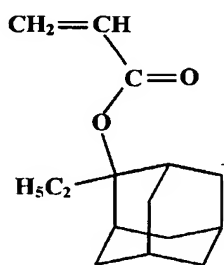
(S2-2)

化合物 (S1-2) 42.87 g (40モル%)、化合物 (S2-2) 57.13 g (60モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-メトキシチオカルボニルスルファニルプロピオン酸エチルエステル 2.86 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (75 g、収率 75%)。この樹脂は  $M_w = 7000$ 、 $M_w/M_n = 1.28$  であり、化合物 (S1-2)、化合物 (S2-2) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 39.1 : 60.9 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-2) とする。

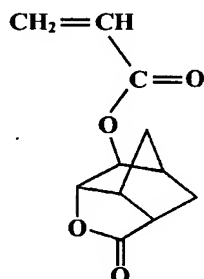
【0074】

## 合成例 3

## 【化 2 8】



(S1-3)



(S2-3)

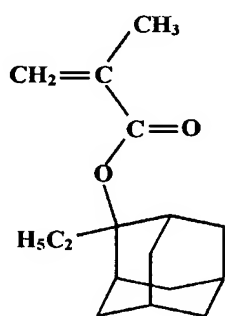
化合物 (S1-3) 42.87 g (40モル%)、化合物 (S2-3) 57.13 g (60モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-1-イルオキシ)-プロピオン酸メチルエステル 3.34 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g

のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(80g、収率80%)。この樹脂は $M_w = 7800$ 、 $M_w/M_n = 1.45$ であり、化合物(S1-3)、化合物(S2-3)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が39.1:60.9(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-3)とする。

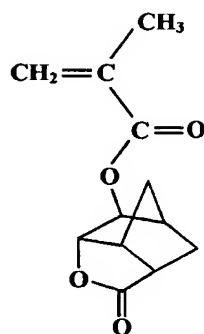
【0075】

合成例4

【化29】



(S1-4)



(S2-4)

10

20

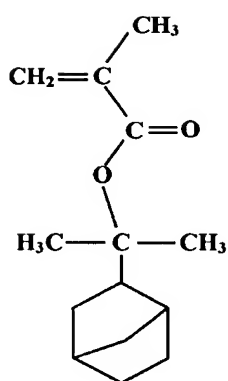
化合物(S1-4) 42.69g(40モル%)、化合物(S2-4) 57.31g(60モル%)をトルエン200gに溶解し、100gのトルエンと2-プロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル 2.55g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム 9.99g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.24gを投入した1000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(78g、収率78%)。この樹脂は $M_w = 7400$ 、 $M_w/M_n = 1.40$ であり、化合物(S1-4)、化合物(S2-4)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が38.5:61.5(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-4)とする。

【0076】

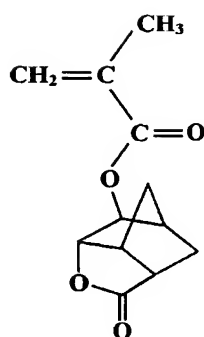
合成例5

30

## 【化 3 0】



(S1-5)



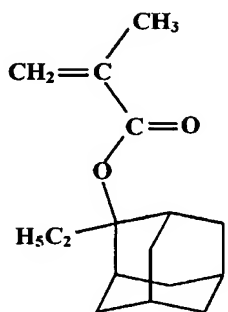
(S2-5)

化合物 (S1-5) 40.01 g (40モル%)、化合物 (S2-5) 59.99 g (60モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.67 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 10.46 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.34 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (76 g、収率 76%)。この樹脂は  $M_w = 7600$ 、 $M_w/M_n = 1.41$  であり、化合物 (S1-5)、化合物 (S2-5) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 39.1 : 60.9 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-5) とする。

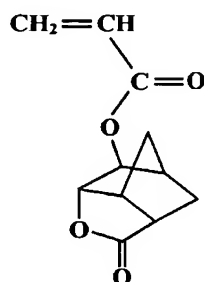
## 【0077】

## 合成例 6

## 【化 3 1】



(S1-6)



(S2-6)

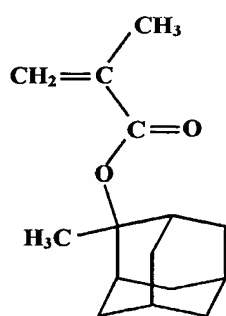
化合物 (S1-6) 44.30 g (40モル%)、化合物 (S2-6) 55.70 g (60モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.64 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 10.37 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.32 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪

拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (76 g、収率 76%)。この樹脂は  $M_w = 6500$ 、 $M_w/M_n = 1.35$  であり、化合物 (S1-6)、化合物 (S2-6) で表される繰返し単位、各繰返し単位の含有率が 38.5 : 61.5 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-6) とする。

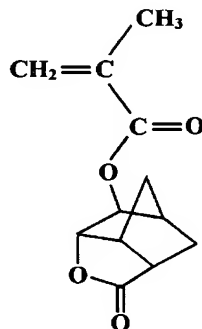
【0078】

合成例 7

【化 32】



(S1-7)



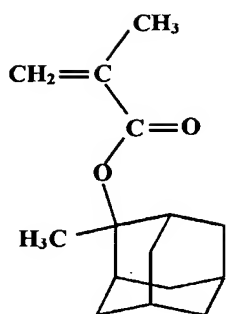
(S2-7)

化合物 (S1-7) 41.28 g (40 モル%)、化合物 (S2-7) 58.72 g (60 モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.71 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 10.63 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.38 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (77 g、収率 77%)。この樹脂は  $M_w = 7700$ 、 $M_w/M_n = 1.46$  であり、化合物 (S1-7)、化合物 (S2-7) で表される繰返し単位、各繰返し単位の含有率が 38.5 : 61.5 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-7) とする。

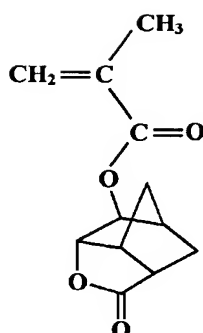
【0079】

合成例 8

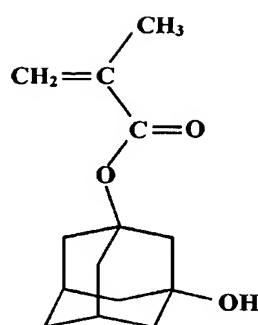
## 【化 3 3】



(S1-8)



(S2-8)



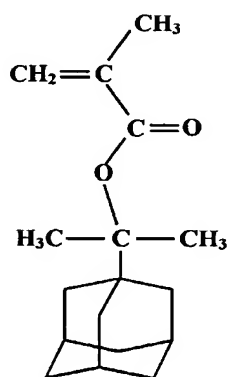
(S3-8)

化合物 (S1-8) 35.88 g (35モル%)、化合物 (S2-8) 48.61 g (50モル%)、化合物 (S3-8) 15.51 g (15モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.16 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.48 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.90 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (72 g、収率 72%)。この樹脂は  $M_w = 7800$ 、 $M_w/M_n = 1.44$  であり、化合物 (S1-8)、化合物 (S2-8)、化合物 (S3-8) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.0 : 51.1 : 14.9 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-8) とする。

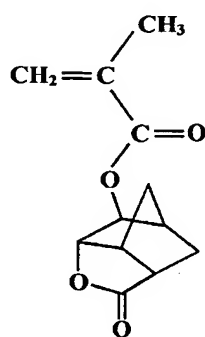
【0080】

合成例 9

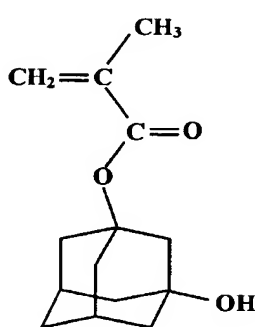
【化 3 4】



(S1-9)



(S2-9)



(S3-9)

化合物 (S1-9) 38.52 g (35モル%)、化合物 (S2-9) 46.61 g (50モル%)、化合物 (S3-9) 14.87 g (15モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.07 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.13 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.82 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30

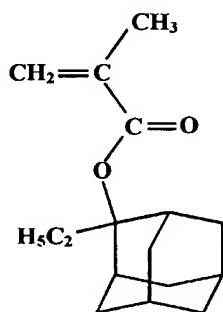


分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(73g、収率73%)。この樹脂は $M_w = 8000$ 、 $M_w/M_n = 1.46$ であり、化合物(S1-9)、化合物(S2-9)、化合物(S3-9)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が34.2:51.0:14.8(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-9)とする。

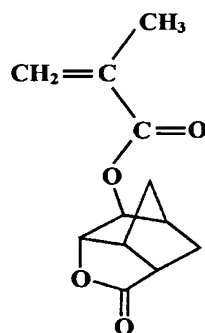
【0081】

合成例10

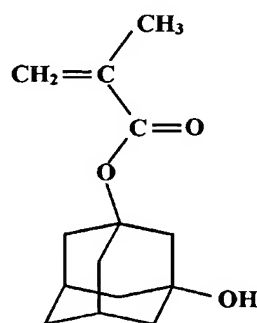
【化35】



(S1-10)



(S2-10)



(S3-10)

化合物(S1-10) 37.23g(35モル%)、化合物(S2-10) 47.59g(50モル%)、化合物(S3-10) 15.18g(15モル%)をトルエン200gに溶解し、100gのトルエンと2-プロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル2.12g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム8.30g、ペンタメチルジエチレントリアミン1.86gを投入した1000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(73g、収率73%)。この樹脂は $M_w = 7800$ 、 $M_w/M_n = 1.48$ であり、化合物(S1-10)、化合物(S2-10)、化合物(S3-10)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が33.2:51.5:15.3(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-10)とする。

【0082】

合成例11

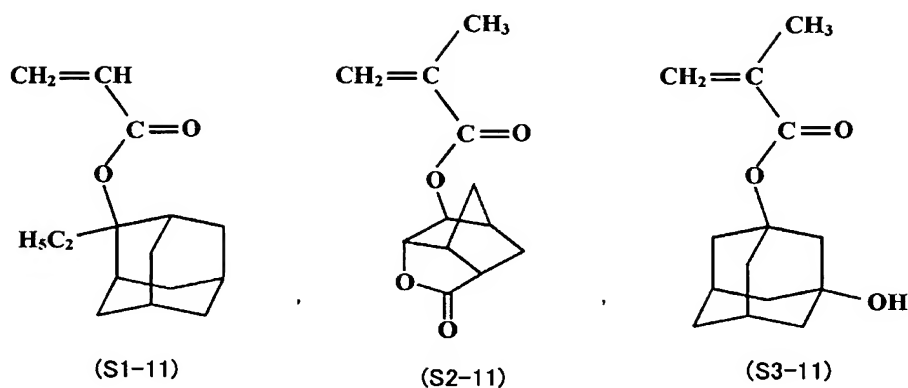
10

20

30

40

## 【化 3 6】



10

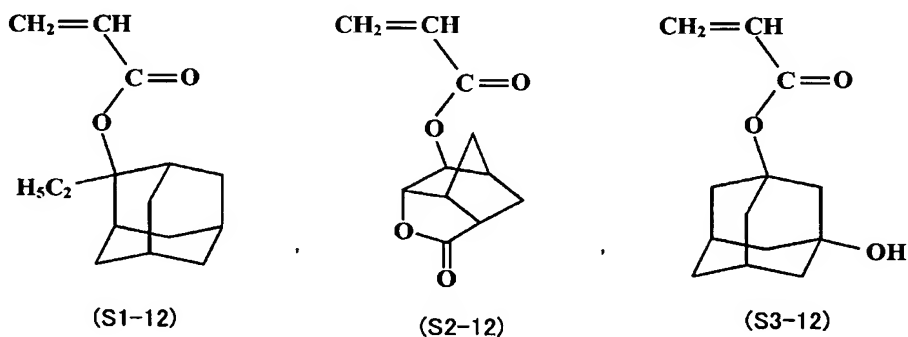
化合物 (S1-11) 35.88 g (35モル%)、化合物 (S2-11) 48.61 g (50モル%)、化合物 (S3-11) 15.51 g (15モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.16 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.48 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.90 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (73 g、収率 73%)。この樹脂は  $M_w = 8500$ 、 $M_w/M_n = 1.42$  であり、化合物 (S1-11)、化合物 (S2-11)、化合物 (S3-11) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.0 : 51.0 : 15.0 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-11) とする。

20

## 【0083】

合成例 12

## 【化 3 7】



40

化合物 (S1-12) 37.32 g (35モル%)、化合物 (S2-12) 47.37 g (50モル%)、化合物 (S3-12) 15.31 g (15モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.61 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 10.24 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.29 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重

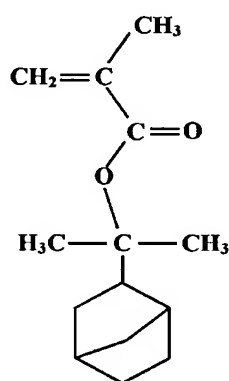
50

合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(72g、収率72%)。この樹脂は $M_w = 8100$ 、 $M_w/M_n = 1.33$ であり、化合物(S1-12)、化合物(S2-12)、化合物(S3-12)で表される繰返し単位、各繰返し単位の含有率が34.5:50.5:15.0(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-12)とする。

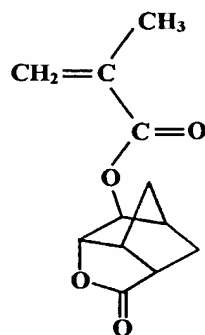
【0084】

合成例13

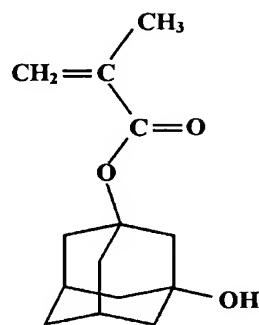
【化38】



(S1-13)



(S2-13)



(S3-13)

化合物(S1-13) 34.68g(35モル%)、化合物(S2-13) 49.52g(50モル%)、化合物(S3-13) 15.80g(15モル%)をトルエン200gに溶解し、100gのトルエンと2-プロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル2.20g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム8.63g、ペンタメチルジエチレントリアミン1.93gを投入した1000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(71g、収率71%)。この樹脂は $M_w = 7900$ 、 $M_w/M_n = 1.45$ であり、化合物(S1-13)、化合物(S2-13)、化合物(S3-13)で表される繰返し単位、各繰返し単位の含有率が34.3:50.6:15.1(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-13)とする。

【0085】

合成例14

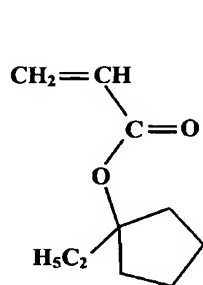
10

20

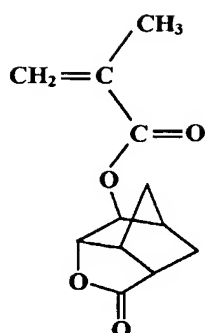
30

40

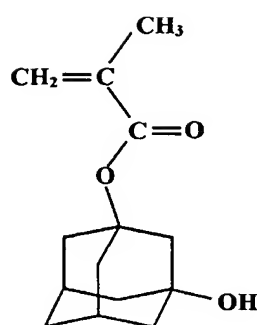
## 【化 3 9】



(S1-14)



(S2-14)



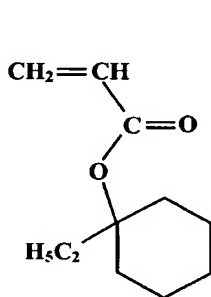
(S3-14)

化合物 (S1-14) 28.66 g (35モル%)、化合物 (S2-14) 54.09 g (50モル%)、化合物 (S3-14) 17.25 g (15モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.41 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 9.43 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.11 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110 °C に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30 °C 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50 °C にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (73 g、収率 73%)。この樹脂は  $M_w = 8500$ 、 $M_w/M_n = 1.41$  であり、化合物 (S1-14)、化合物 (S2-14)、化合物 (S3-14) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.2 : 50.9 : 14.9 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-14) とする。

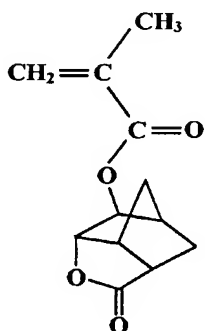
【0086】

合成例 15

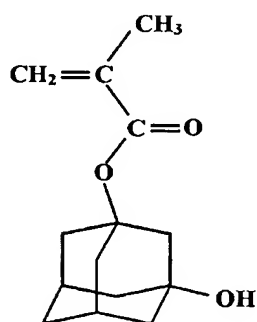
【化 40】



(S1-15)



(S2-15)



(S3-15)

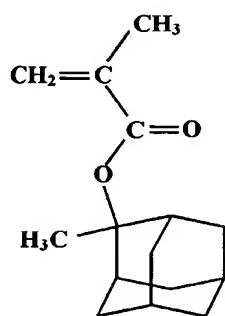
化合物 (S1-15) 30.33 g (35モル%)、化合物 (S2-15) 52.82 g (50モル%)、化合物 (S3-15) 16.85 g (15モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.35 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 9.21 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.06 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコ

を30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(72g、収率72%)。この樹脂は $M_w = 8100$ 、 $M_w/M_n = 1.41$ であり、化合物(S1-15)、化合物(S2-15)、化合物(S3-15)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が34.1:51.1:14.8(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-15)とする。

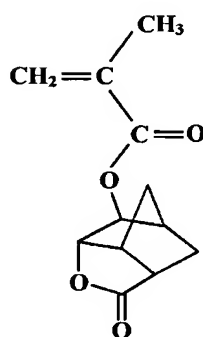
【0087】

合成例16

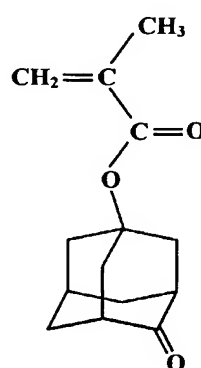
【化41】



(S1-16)



(S2-16)



(S3-16)

化合物(S1-16) 35.93g (35モル%)、化合物(S2-16) 48.68g (50モル%)、化合物(S3-16) 15.39g (15モル%)をトルエン200gに溶解し、100gのトルエンと2-プロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル2.17g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム8.49g、ペンタメチルジエチレントリアミン1.90gを投入した1000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(74g、収率74%)。この樹脂は $M_w = 8500$ 、 $M_w/M_n = 1.49$ であり、化合物(S1-16)、化合物(S2-16)、化合物(S3-16)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が34.0:50.9:15.1(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-16)とする。

【0088】

合成例17

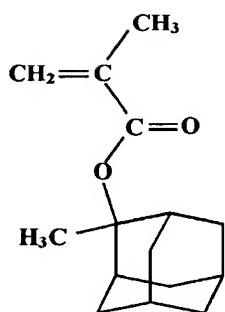
10

20

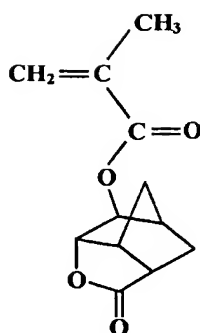
30

40

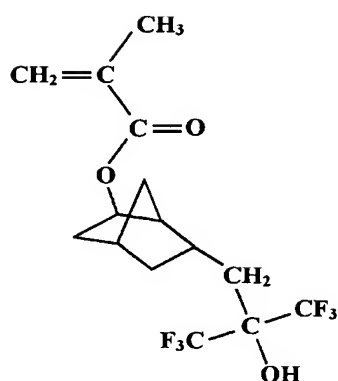
## 【化 4 2】



(S1-17)



(S2-17)



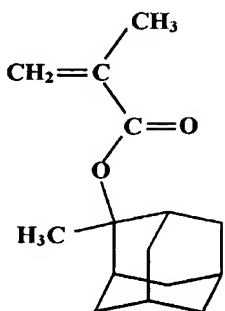
(S3-17)

化合物 (S1-17) 33.18 g (35モル%)、化合物 (S2-17) 44.96 g (50モル%)、化合物 (S3-17) 21.86 g (15モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-プロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.00 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 7.84 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.76 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (73 g、収率 73%)。この樹脂は  $M_w = 8000$ 、 $M_w/M_n = 1.46$  であり、化合物 (S1-17)、化合物 (S2-17)、化合物 (S3-17) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 33.8 : 51.1 : 15.1 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-17) とする。

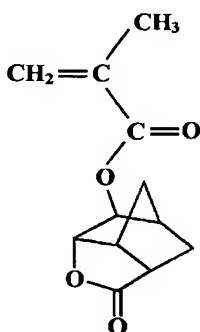
【0089】

合成例 18

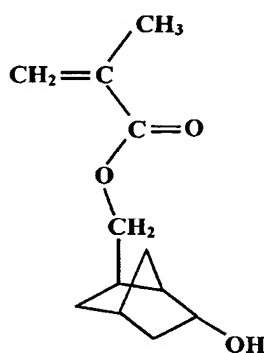
【化 4 3】



(S1-18)



(S2-18)



(S3-18)

化合物 (S1-18) 36.50 g (35モル%)、化合物 (S2-18) 49.46 g (50モル%)、化合物 (S3-18) 14.04 g (15モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-プロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.20 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.62 g、ペンタ

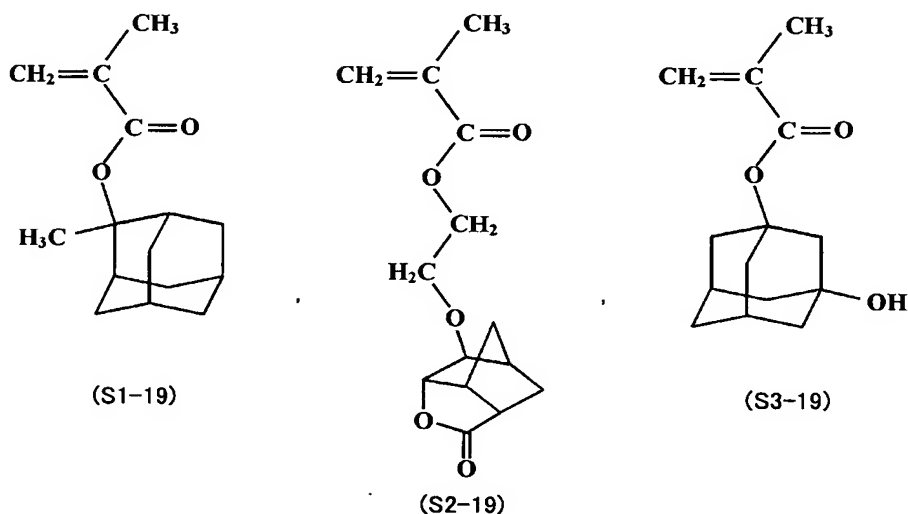
メチルジエチレントリアミン 1.93 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (74 g、収率 74%)。この樹脂は  $M_w = 7700$ 、 $M_w/M_n = 1.45$  であり、化合物 (S1-18)、化合物 (S2-18)、化合物 (S3-18) で表される繰返し単位、各繰返し単位の含有率が 33.9 : 51.0 : 15.1 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-18)

10

【0090】

合成例 19

【化 44】



20

化合物 (S1-19) 32.73 g (35 モル%)、化合物 (S2-19) 53.13 g (50 モル%)、化合物 (S3-19) 14.14 g (15 モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-プロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 1.97 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 7.73 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.73 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (70 g、収率 70%)。この樹脂は  $M_w = 8200$ 、 $M_w/M_n = 1.46$  であり、化合物 (S1-19)、化合物 (S2-19)、化合物 (S3-19) で表される繰返し単位、各繰返し単位の含有率が 34.4 : 50.6 : 15.0 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-19)

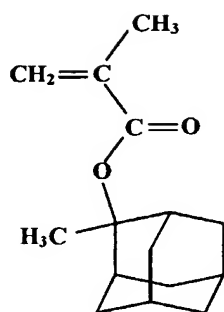
30

【0091】

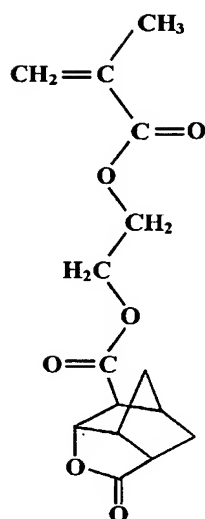
合成例 20

40

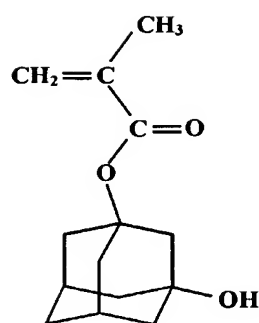
## 【化 4 5】



(S1-20)



(S2-20)



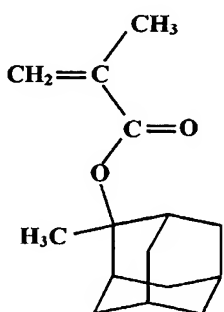
(S3-20)

化合物 (S1-20) 30.99 g (35モル%)、化合物 (S2-20) 55.61 g (50モル%)、化合物 (S3-20) 13.40 g (15モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-プロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 1.87 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム 7.32 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.64 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (70 g、収率 70%)。この樹脂は  $M_w = 8300$ 、 $M_w/M_n = 1.47$  であり、化合物 (S1-20)、化合物 (S2-20)、化合物 (S3-20) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.5 : 50.5 : 15.0 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-20) とする。

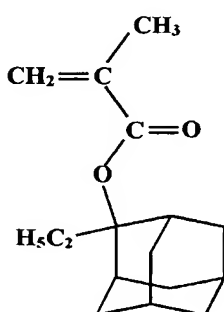
## 【0092】

## 合成例 21

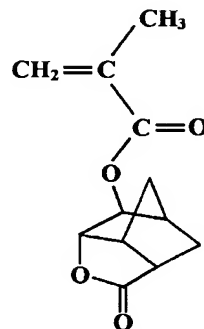
## 【化 4 6】



(S1-21)



(S1-21')



(S2-21)

化合物 (S1-21) 35.60 g (35モル%)、化合物 (S1-21') 16.1

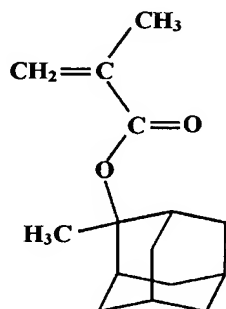


7 g (15モル%)、化合物(S2-21) 48.23 g (50モル%)をトルエン200 gに溶解し、100 gのトルエンと2-ブロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル2.15 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム8.41 g、ペンタメチルジエチレントリアミン1.88 gを投入した1000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(72 g、収率72%)。この樹脂はMw = 8300、Mw/Mn = 1.46であり、化合物(S1-21)、化合物(S1-21')、化合物(S2-21)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が35.0 : 14.3 : 50.7 (モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-21)とする。

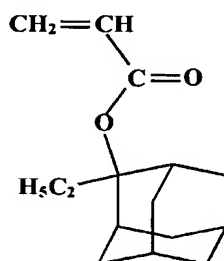
【0093】

合成例22

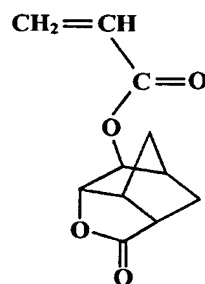
【化47】



(S1-22)



(S1-22')



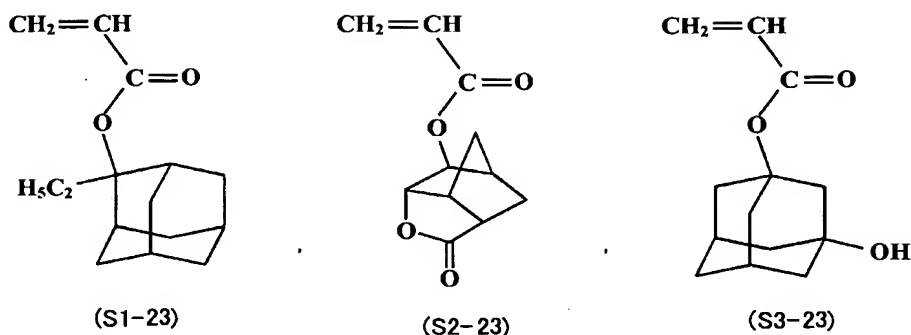
(S2-22)

化合物(S1-22) 37.07 g (35モル%)、化合物(S1-22') 15.89 g (15モル%)、化合物(S2-22) 47.05 g (50モル%)をトルエン200 gに溶解し、100 gのトルエンと2-ブロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル2.23 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム8.76 g、ペンタメチルジエチレントリアミン1.96 gを投入した1000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(71 g、収率71%)。この樹脂はMw = 8300、Mw/Mn = 1.49であり、化合物(S1-22)、化合物(S1-22')、化合物(S2-22)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が34.8 : 14.8 : 50.4 (モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-22)とする。

【0094】

合成例23

## 【化 4 8】



10

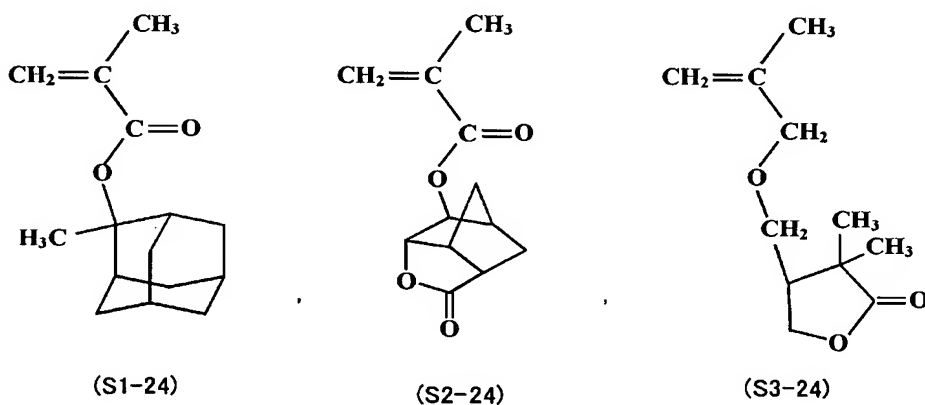
化合物 (S1-23) 37.32 g (35モル%)、化合物 (S2-23) 47.37 g (50モル%)、化合物 (S3-23) 15.31 g (15モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ジメチルチオカルバモイルスルファニルプロピオン酸エチルエステル 2.50 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (75 g、収率 75%)。この樹脂は  $M_w = 7700$ 、 $M_w/M_n = 1.26$  であり、化合物 (S1-23)、化合物 (S2-23)、化合物 (S3-23) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.5 : 50.4 : 15.1 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-23) とする。

20

## 【0095】

## 合成例 24

## 【化 4 9】



30

化合物 (S1-24) 36.46 g (35モル%)、化合物 (S2-24) 49.39 g (50モル%)、化合物 (S3-24) 14.15 g (15モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-プロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.20 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.61 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.93 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷すること

40

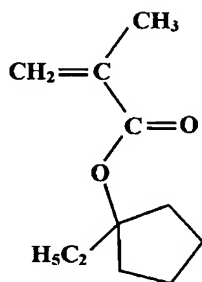
50

より30℃以下に冷却し、2000gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(74g、収率74%)。この樹脂は $M_w = 7900$ 、 $M_w/M_n = 1.45$ であり、化合物(S1-24)、化合物(S2-24)、化合物(S3-24)で表される繰返し単位、各繰返し単位の含有率が34.1:51.0:14.9(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-24)とする。

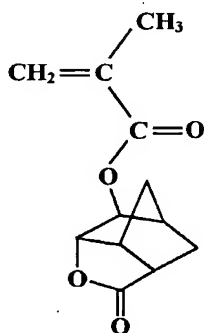
【0096】

合成例25

【化50】



(S1-25)



(S2-25)

化合物(S1-25) 9.01g(50モル%)、化合物(S2-25) 10.98g(50モル%)を2-ブタノン37.5gに溶解した単量体溶液(1)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 0.844gを2-ブタノン16.0gに溶解した溶液(2)を準備し、さらにピラゾール-1-ジチオカルボン酸シアノジメチルメチルエステルを0.704g、2-ブタノンを3.8g投入した300mlの三口フラスコに前に準備した単量体溶液(1) 5.75g、溶液(2) 1.05gを投入し、その後減圧置換法にて窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、15分後、単量体溶液(1) 51.79g、溶液(2) 6.16gを送液ポンプを用いて3時間かけて滴下した。滴下開始後、1、2、3時間後における $M_w$ 、 $M_w/M_n$ 、重合体への変換率を測定した。

滴下終了後さらに4時間攪拌した。攪拌後2、4時間後における $M_w$ 、 $M_w/M_n$ 、重合体への変換率を測定した。

重合終了後、重合溶液は放冷することにより30℃以下に冷却した。その後ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 2.277gを重合溶液に加え、80℃に加熱し3時間攪拌して末端処理をした。末端処理後の $M_w$ 、 $M_w/M_n$ 、重合体への変換率を測定した。

反応終了後、溶液は放冷し30℃以下に冷却し、1000gのイソプロピルアルコールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度500gのイソプロピルアルコールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、60℃にて17時間乾燥し、白色粉末の重合体(A-25)を得た(17g、収率85%)。反応追跡した結果をまとめて表1に示す。

【表 1】

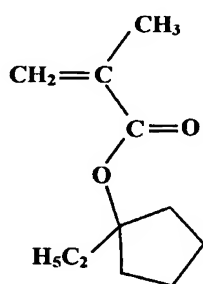
	経過時間	Mw	Mw/Mn	重合体への変換率(%)
滴下	1h	1895	1.30	27.2
	2h	2776	1.33	45.5
	3h	3774	1.33	58.7
攪拌	2h	4856	1.34	75.3
	4h	5618	1.37	81.8
末端処理	3h	6190	1.42	83.1

10

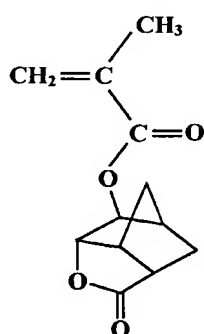
【0097】

合成例 26

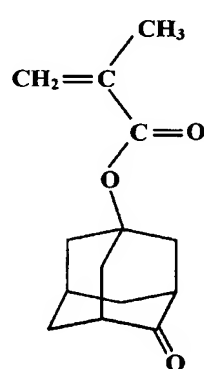
【化 51】



(S1-26)



(S2-26)



(S3-26)

20

化合物 (S1-26) 7.07 g (40モル%)、化合物 (S2-26) 10.78 g (50モル%)、化合物 (S3-26) 2.13 g (10モル%) を 2-ブタノン 37.5 g に溶解した単量体溶液 (1)、ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 0.844 g を 2-ブタノン 16.0 g に溶解した溶液 (2) を準備し、さらにピラゾール-1-ジチオカルボン酸シアノジメチルメチルエステルを 0.704 g、2-ブタノンを 3.8 g 投入した 300 ml の三口フラスコに前に準備した単量体溶液 (1) 5.75 g、溶液 (2) 1.05 g を投入し、その後減圧置換法にて窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 80℃ に加熱し、15 分後、単量体溶液 (1) 51.79 g、溶液 (2) 6.16 g を送液ポンプを用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始後、1、2、3 時間後における Mw、Mw/Mn、重合体への変換率を測定した。

30

滴下終了後さらに 4 時間攪拌した。攪拌後 2、4 時間後における Mw、Mw/Mn、重合体への変換率を測定した。

重合終了後、重合溶液は放冷することにより 30℃ 以下に冷却した。その後ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 2.23 g を重合溶液に加え、80℃ に加熱し 3 時間攪拌して末端処理をした。末端処理後の Mw、Mw/Mn、重合体への変換率を測定した。

40

反応終了後、溶液は放冷し 30℃ 以下に冷却し、1000 g のイソプロピルアルコールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 500 g のイソプロピルアルコールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、60℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の重合体 (A-26) を得た (16 g、収率 80%)。反応追跡した結果をまとめて表 2 に示す。

【表 2】

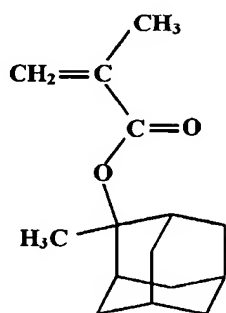
	経過時間	Mw	Mw/Mn	重合体への変換率(%)
滴下	1h	2059	1.33	26.0
	2h	3063	1.36	47.3
	3h	4173	1.31	59.9
攪拌	2h	5098	1.38	76.8
	4h	5739	1.40	85.9
末端処理	3h	6279	1.41	84.5

10

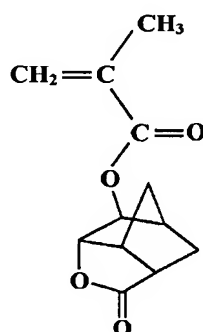
【0098】

比較合成例 1

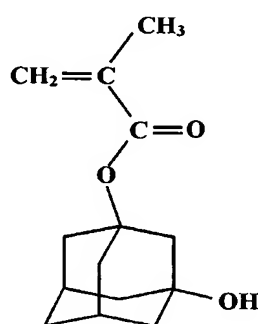
【化 5 2】



(S1-8)



(S2-8)



(S3-8)

20

合成例 8 と同様に化合物 (S1-8) 35.88 g (35 モル%)、化合物 (S2-8) 48.61 g (50 モル%)、化合物 (S3-8) 15.51 g (15 モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンとアゾビスイソブチロニトリルを投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (70 g、収率 70%)。この樹脂は Mw = 9500、Mw/Mn = 2.20 であり、化合物 (S1-8)、化合物 (S2-8)、化合物 (S3-8) で表される繰返し単位、各繰返し単位の含有率が 33.2 : 52.1 : 14.7 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (AC-1) とする。

30

【0099】

実施例 1 ~ 26、比較例 1

合成例 1 ~ 合成例 26、および比較合成例 1 で得られた各重合体と、以下に示す酸発生剤と、他の成分とを表 3 に示す割合で配合して各感放射線性樹脂組成物溶液を得た。得られた感放射線性樹脂組成物溶液について各種評価を行なった。評価結果を表 4 に示す。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

40

酸発生剤 (B)

(B-1) : トリフェニルスルホニウム・ノナフルオロー n-ブタンスルホネート

酸拡散制御剤 (C)

(C-1) : トリエタノールアミン

50

溶剤 (D)

(D-1) : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

(D-2) : シクロヘキサノン

【0100】

【表3】

		樹脂	樹脂量 (重量部)	B-1 (重量部)	C-1 (重量部)	D-1 (重量部)	D-2 (重量部)
実施例	1	A-1	100	3	0.2	450	150
	2	A-2	100	3	0.2	450	150
	3	A-3	100	3	0.2	450	150
	4	A-4	100	3	0.2	450	150
	5	A-5	100	3	0.2	450	150
	6	A-6	100	3	0.2	450	150
	7	A-7	100	3	0.2	450	150
	8	A-8	100	3	0.2	450	150
	9	A-9	100	3	0.2	450	150
	10	A-10	100	3	0.2	450	150
	11	A-11	100	3	0.2	450	150
	12	A-12	100	3	0.2	450	150
	13	A-13	100	3	0.2	450	150
	14	A-14	100	3	0.2	450	150
	15	A-15	100	3	0.2	450	150
	16	A-16	100	3	0.2	450	150
	17	A-17	100	3	0.2	450	150
	18	A-18	100	3	0.2	450	150
	19	A-19	100	3	0.2	450	150
	20	A-20	100	3	0.2	450	150
	21	A-21	100	3	0.2	450	150
	22	A-22	100	3	0.2	450	150
	23	A-23	100	3	0.2	450	150
	24	A-24	100	3	0.2	450	150
	25	A-25	100	3	0.2	450	150
	26	A-26	100	3	0.2	450	150
比較例	1	AC-1	100	3	0.2	450	150

10

20

30

【表 4】

		PB (°C)	PEB (°C)	感度 (J/m <sup>2</sup> )	LER (nm)	分子量間ロット間差 (σ)
実施例	1	110	110	25.5	5.6	58
	2	110	110	25	5.1	45
	3	110	110	27	5.9	187
	4	110	110	22	5.9	115
	5	110	110	23	6	115
	6	110	110	21	5.9	100
	7	130	130	20	5.4	152
	8	130	130	24	5.7	100
	9	130	120	22	5.8	182
	10	110	110	26	6	207
	11	110	110	24	6.1	152
	12	110	110	23	5.4	58
	13	110	110	22	5.5	182
	14	110	110	22	5.5	115
	15	110	110	20	5.8	115
	16	130	130	27	6	207
	17	130	130	25	5.7	152
	18	130	130	27	5.3	130
	19	130	130	22	5.7	152
	20	130	130	25	5.5	187
	21	130	130	23	6	152
	22	130	130	23	5.4	207
	23	110	110	22	6	45
	24	130	130	25	6	115
	25	110	130	22	5	123
	26	110	130	25	6.2	156
比較例	1	130	130	26	6.7	305

## 【産業上の利用可能性】

## 【0101】

本発明の本発明の感放射線性樹脂組成物は、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、特に、レジスト溶剤への溶解性に優れ、現像後のパターン側壁のラフネスを低減できるので、今後さらに微細化が進むと予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 下川 努

東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

(72)発明者 中村 敦

東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

(72)発明者 米田 英司

東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

(72)発明者 王 勇

東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AA09 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00

BE10 BG00 CB14 CB41 CB45 CB55 CB56 FA17

4J100 AL08P AL08Q AL08R BA03R BC03P BC04P BC07Q BC09Q BC09R BC53P

CA05 CA06 JA38

【要約の続き】

【選択図】 無